Г.А.ТОЛСТИКОВ, В.П.ЮРЬЕВ

АЛЮМИНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Г.А.ТОЛСТИКОВ, В.П.ЮРЬЕВ

Г. А. ТОЛСТИКОВ, В. П. ЮРЬЕВ

АЛЮМИНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Применение металлоорганических соединений в органическом синтезе имеет давнюю историю. В лабораторной практике особенно широкое распространение получили синтезы с участием органических соединений магния, лития и цинка. Роль этих веществ в промышленности более скромна. Отличительной особенностью алюминийорганических соединений (АОС) является явное несоответствие между тем большим значением, которое они получили в качестве компонентов промышленных катализаторов полимеризации, и относительно малой распространенностью их как реагентов для органического синтеза. Между тем имеющийся в литературе материал позволяет утверждать, что АОС следует рассматривать как класс весьма доступных металлоорганических соединений, открывающих целый ряд новых возможностей в органическом синтезе.

В предлагаемой вниманию читателей книге сделана попытка рассмотрения реакций АОС с позиции органика-синтетика. Назначение книги состоит в том, чтобы классифицировать реакции АОС по типам субстратов и показать перспективы их использования. В книге не рассматриваются методы промышленного синтеза АОС, техника работы с ними, физико-химическая характеристика, поскольку эти и ряд других вопросов рассмотрены в монографиях (K. Ziegler, H. Lehmkuhl. «Houben-Weil Methoden der Organische Chemie», XIII/4, Stuttgart, Thieme-Verlag, 1970; T. Mole, E. Jeffery. «Organoaluminum Compounds». N. Y., Elsevier, 1972). В отечественной литературе органическая химия алюминия обсуждается в известной монографии (А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик. «Методы элементоорганической химии. Бор. Алюминий». М., «Наука», 1964) и в обзоре (А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. «Реакции и методы исследования органических соединений», т. 10. М., Госхимиздат, 1961).

Книга состоит из четырех глав.

В главе I рассматриваются реакции олефинов с АОС, протекающие по схемам гидро- и карбалюминирования. Проведена классификация олефинов по их реакционной способности с гидридами и триалкилатами алюминия, обсуждены вопросы, связанные с механизмом и стереохимией реакций гидро- и карбалюминирования. Отдельные разделы посвящены димеризации олефинов и изомеризационным превращениям диенов и полиенов, протекающим под действием АОС. Обсуждены новые реакции магнийорганических соединений, идущие по схеме карбметаллирования.

В главе II обсуждены реакции АОС с ацетиленовыми соединениями. Показана перспективность использования АОС, содержащих ацетиленовые и винильные радикалы, для осуществления стереоспецифичных синтезов.

Глава III посвящена рассмотрению реакций АОС с неорганическими веществами, позволяющих получить спирты, кислоты, галогенпроизводные, а также серу-, селен- и фосфорсодержащие соединения.

Глава IV содержит подробные данные о реакциях АОС с функционально замещенными соединениями. Рассмотрено взаимодействие АОС различного строения с насыщенными и непредельными спиртами, эфирами, альдегидами и кетонами, α-окисями, кислотами и их производными, а также органическими соединениями, содержащими азот, серу, кремний, бор и фосфор. Обсуждены механизм и стереохимия реакций.

Книга включает литературные источники, опубликованные до 1 января 1977 г.

Авторы выражают надежду, что книга будет способствовать привлечению внимания химиков-органиков к органическим синтезам с использованием АОС. Авторы надеются также, что книга окажется полезной для специалистов, изучающих процессы ионно-координационной полимеризации, а также для работников химической и нефтехимической промышленности.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить члена-корреспондента АН СССР С. Р. Рафикова за поддержку и ценные советы. Авторы признательны профессору Л. И. Захаркину и кандидату химических наук В. В. Гавриленко за обсуждение ряда вопросов по химии АОС.

Авторы

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АОС — алюминийорганическое соединение
ДИБАГ — диизобутилалюминийгидрид
ДИБАХ — диизобутилалюминийхлорид
ДМАХ — диметилалюминийхлорид
ДЭАГ — диэтилалюминийгидрид
ДЭАХ — диэтилалюминийхлорид
МАДХ — метилалюминийдихлорид
ТИБА — триизобутилалюминий
ТМА — триметилалюминий
ТПА — трипропилалюминий
ТФА — трифенилалюминий
ТЭА — триэтилалюминий
ЭАДХ — этилалюминийдихлорид
ЭАСХ — этилалюминийсесквихлорид
al — $^1/_3$ Al
МОС — магнийорганическое соединение

ГЛАВА I

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОЛЕФИНАМИ

Среди реакций алюминийорганических соединений (АОС) с непредельными углеводородами наиболее изученными являются реакции гидроалюминирования и карбалюминирования.

Гидроалюминированием следует называть реакции, протекающие между соединениями, содержащими фрагмент R_2AlH, и веществами, имеющими кратную связь. В приложении к непредельным углеводородам эта реакция означает синтез алкилатов алюминия путем присоединения полярного фрагмента $Al^{\delta+}—H^{\delta-}$ с соблюдением в большинстве случаев правила Марковникова.

$$\overset{\delta+}{R_2Al}—\overset{\delta-}{H} + R'_2\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{C}R''_2 \longrightarrow H—CR'_2—CR''_2—AlR_2$$

Частными случаями реакции гидроалюминирования является взаимодействие гидрида алюминия или комплексных гидридов алюминия с олефинами. Эти методы используются весьма редко из-за малой устойчивости гидрида алюминия, дороговизны комплексных гидридов и жестких условий реакции.

$$AlH_3 + 3RCH{=}CH_2 \longrightarrow (RCH_2—CH_2)_3Al,$$

$$LiAlH_4 + 4RCH{=}CH_2 \longrightarrow LiAl(CH_2—CH_2—R)_4.$$

Однако гидрид алюминия, получаемый «in situ» из активированного алюминия и водорода, нашел весьма широкое применение в алюминийорганическом синтезе. В частности, промышленные способы получения диалкилалюминийгидридов и алюминийтриалкилов с радикалами $C_2—C_4$ основаны на взаимодействии олефинов с активированным алюминием и водородом по следующим схемам:

$$2RCH{=}CH_2 + Al + {}^3/_2H_2 \longrightarrow (RCH_2—CH_2)_2AlH,$$

$$(RCH_2—CH_2)_2AlH + RCH{=}CH_2 \longrightarrow (RCH_2—CH_2)_3Al.$$

Реакция карбалюминирования представляет собой присоединение к кратной связи соединений, включающих фрагмент R_2AlCR_3. В случае олефинов несимметричной структуры направление реакции определяется полярными факторами в соответствии с правилом Марковникова.

$$\overset{\delta+}{R_2Al}—\overset{\delta-}{CR_3} + (R')(R)\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{C}R''_2 \longrightarrow R_3C—C(R')(R)—C(R'')(R'')—AlR_2$$

В практике исследования реакций АОС с олефинами приходится иметь дело как с чистыми случаями гидро- или карбалюминирования, так и со

сложными превращениями, включающими оба последовательно протекающих процесса. Например, широко известная реакция переалкилирования триизобутилалюминия олефинами, имеющими более четырех атомов углерода, является чистым случаем реакции гидроалюминирования, протекающей по схеме:

$$(i\text{-}C_4H_9)_3Al \xrightarrow[-i\text{-}C_4H_8]{} (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \xrightarrow{RCH=CH_2} (i\text{-}C_4H_9)_2Al—CH_2—CH_2R \xrightarrow[i\text{-}C_4H_8]{}$$
$$\longrightarrow (i\text{-}C_4H_9)AlH(CH_2—CH_2R) \xrightarrow{RCH=CH_2} (i\text{-}C_4H_9)Al(CH_2—CH_2R)_2 \xrightarrow[-i\text{-}C_4H_8]{}$$
$$\longrightarrow HAl(CH_2—CH_2R)_2 \xrightarrow{RCH=CH_2} Al(CH_2—CH_2R)_3$$

Типичным примером реакции карбалюминирования может служить взаимодействие норборнена с трифенилалюминием по схеме:

$$\text{норборнен} + (C_6H_5)_2Al—C_6H_5 \longrightarrow \text{норборнан}(C_6H_5)(Al(C_6H_5)_2)$$

Очень часто превращения олефиновых углеводородов, содержащих две и более двойных связей, представляют собой сочетание последовательно протекающих реакций гидро- и карбалюминирования. Обычным исходом подобных превращений является циклизация диенов и полиенов, приводящая к образованию циклоалифатических АОС по следующей схеме:

$$\text{диен}(C=C<)_2 + R_2AlH \longrightarrow [CH—C—AlR_2 \cdots C=C<] \longrightarrow \text{цикл}(CH—C<,\ C(AlR_2)—C<)$$

Реакция гидроалюминирования является обратимой, вследствие чего она не завершается образованием АОС, а имеет продолжение с отщеплением фрагмента R_2AlH. (Нам представляется целесообразным для обозначения реакции, протекающей с отщеплением элемента R_2AlH(alH), ввести термин дегидроалюминирование). Это гидридное соединение алюминия вступает в реакцию гидроалюминирования, причем если реакционная смесь содержит два или более олефина или олефин с двумя или несколькими двойными связями, то главным образом реагирует наиболее реакционноспособная двойная связь. Реакция в определенных условиях может стать каталитической. Подобная ситуация создается, например, в реакциях димеризации моноолефинов или циклизации 1,5-диенов под действием каталитических количеств диалкилалюминийгидрида.

$$RCH=CH_2 + alH \longrightarrow RCH_2—CH_2—al \xrightarrow{RCH=CH_2} RCH_2—CH_2—CHR—CH_2al \xrightarrow[-alH]{}$$
$$\longrightarrow RCH_2—CH_2—CR=CH_2,$$

$$H_2C=CH—CH_2—CH_2—CH=CH_2 + alH \longrightarrow \text{(H, al)}—CH_2—CH_2—CH=CH_2 \longrightarrow \text{циклопентил}—CH_2al \xrightarrow[-alH]{} \text{циклопентилиден}=CH_2$$

Рассмотрим на конкретных примерах, как протекают реакции взаимодействия олефинов с АОС.

ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

Моноолефины, содержащие винильную и метиленовую группы

Моноолефины указанных типов обладают очень высокой реакционной способностью в реакциях, протекающих по схеме гидроалюминирования. Синтез триалкилатов алюминия и диалкилалюминийгидридов достаточно легко проходит как с применением специально приготовленного гидрида алюминия или гидрида, полученного *«in situ»*, так и с использованием ДЭАГ или ДИБАГ. Так, Циглер и сотр. [1, 2], которым принадлежит открытие высокой реакционной способности гидридов алюминия, показали, что в эфирном растворе AlH_3 реагирует с пропиленом, изобутиленом, 1-гексеном и 2-этил-1-гексеном, давая соответствующие триалкилаты алюминия. С газообразными олефинами реакция проводится в автоклаве при 60—120° С, причем авторы указывают, что наряду с триалкилатами алюминия были получены их эфираты $R_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$. Присоединение 1-гексена и 2-этил-1-гексена можно проводить при 60—80° С в открытом сосуде.

В одном из патентов Циглера [3] указывается, что триалкилаты алюминия могут быть получены присоединением гидрида алюминия к 1-пентену, 1-додецену, 2-н.децил-1-тетрадецену и стиролу.

$$3\ \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}CH_2 + AlH_3 \longrightarrow (RR'CH{-}CH_2)_3Al \qquad (R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_{10}H_{21};$$

$$R' = H, CH_3, C_2H_5, C_{10}H_{21}).$$

Следует отметить, что в указанной работе содержится неточная информация о реакции стирола с AlH_3. Указывается, в частности, что продуктом реакции является три(2-фенилэтил)алюминий. Как будет показано далее, эта реакция несколько более сложна. Краткие сведения о реакции гидрида алюминия с олефинами можно найти также в ранних работах школы Циглера [4, 5].

Интересной модификацией реакции является взаимодействие олефинов с алюмогидридом лития, проходящее при более высокой температуре, чем присоединение AlH_3. Согласно данным Циглера [1, 6] и Захаркина [7], реакция $LiAlH_4$ с этиленом и пропиленом протекает при температуре 100—130° С, давая соответственно литийалюминийтетраэтил и литийалюминийтетрапропил. Сообщается, что присоединение этилена сопровождается повышением давления в автоклаве до 500 *атм*. При обработке комплексных тетраалкилатов безводным хлористым алюминием происходит образование алюминийтриалкилов.

$$LiAlH_4 + 4RCH{=}CH_2 \longrightarrow LiAl(CH_2{-}CH_2R)_4,$$

$$3LiAl(CH_2{-}CH_2R)_4 + AlCl_3 \longrightarrow 3LiCl + 4Al(CH_2{-}CH_2R)_3 \qquad (R = H, CH_3).$$

Согласно уравнениям, через стадию литийалюминийтетрагексила был получен тригексилалюминий [1].

Авторы патентов [8—10] указывают, что реакция этилена и пропилена с $LiAlH_4$ ускоряется в присутствии таких катализаторов, как $FeCl_3$, $AlCl_3$ и $ZnCl_2$, причем в среде растворителя реакция протекает практически ко-

личественно. В отсутствие растворителя реакция идет значительно хуже. Было установлено, что очень чистый алюмогидрид лития почти совершенно не реагирует с этиленом и пропиленом. Активность обычного препарата $LiAlH_4$ вызвана наличием в нем примеси $AlCl_3$. Катализаторами реакции присоединения этилена к $LiAlH_4$ могут служить также хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов[11, 12]. Сведения, касающиеся описанных выше превращений, имеются в работе [5]. Следует отметить, что превращение литийалюминийтетраалкилов в алюминийтриалкилы не обязательно проводить со стехиометрическим количеством $AlCl_3$ [13]. Согласно патентным данным, эта реакция может стать каталитической, если разложение литийалюминийтетраэтила проводят в углеводородном растворителе при 150—200° С в присутствии $AlCl_3$, $FeCl_3$ или $ZnCl_2$, взятых в количестве 0,1—0,5 мол. % от комплексного тетраалкилата [14—16].

Методы гидроалюминирования олефинов с помощью AlH_3 и $LiAlH_4$ к настоящему времени практически оставлены главным образом из-за препаративных неудобств, а также высокой стоимости реагентов. Тем не менее последние данные позволяют несколько иначе оценить возможности использования алюмогидрида лития для гидроалюминирования олефинов. Согласно [17], реакция олефинов с $LiAlH_4$ в мягких условиях протекает в присутствии катализатора $ZrCl_4$. Справедливости ради следует отметить, что данный случай нельзя рассматривать как реакцию гидроалюминирования. Как известно [18], присоединение гидридов циркония к кратным связям протекает в мягких условиях. Это дало возможность предложить гидроцирконирование в качестве эффективного пути функционализации непредельных соединений. Наиболее удобным реагентом гидроцирконирования считается *бис*-(циклопентадиенил)цирконийгидридхлорид, который присоединяется к олефинам согласно следующей схеме:

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>C{=}CH_2 + (C_5H_5)_2Zr\!\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Zr}}(C_5H_5)_2$$

Эти данные позволяют представить взаимодействие олефинов с $LiAlH_4$ в присутствии $ZrCl_4$ как последовательность реакций образования цирконийгидридов, гидроцирконирования кратной связи и переметаллирования [17].

$$LiAlH_4 + ZrCl_4 \longrightarrow L_n{-}Zr{-}H \xrightarrow{RCH=CH_2} RCH_2{-}CH_2{-}Zr{-}L_n \xrightarrow{LiAlH_4}$$

$$\longrightarrow L_nZrH + LiAl(CH_2{-}CH_2R)_4 \xrightarrow{H_2O} R{-}CH_2{-}CH_3 \qquad (L = \text{лиганд}).$$

Активность олефинов различного строения в этой реакции можно оценить по выходу (%) насыщенных углеводородов после гидролиза АОС: 1-гексен (99), 1-октен (98), 1-децен (99), стирол (100), циклопентен (70), 2-метил-1-пентен (60).

Мощным толчком к развитию алюминийорганического синтеза послужила открытая Циглером реакция прямого синтеза триалкилаланов и диалкилалюминийгидридов из олефинов, алюминия и водорода [19—22]. Приступая к этим исследованиям, немецкие химики имели в виду ранние работы Холла и Нэша [23, 24], в которых было установлено, что этилен

реагирует с алюминиевой пудрой и хлористым алюминием, давая смесь ЭАДХ и ДЭАХ. Образование этильных групп из этилена в отсутствие водорода возможно за счет отрыва последнего от этилена либо его полимеров в присутствии льюисовской кислоты $AlCl_3$.

Впервые реакция алюминийорганического синтеза под давлением водорода описана в патенте [25] и протекает по следующей схеме:

$$3CH_2{=}CH_2 + Al + AlCl_3 + {}^3/_2H_2 \longrightarrow C_2H_5AlCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl.$$

Основные затруднения на пути прямого синтеза алюминийтриалкилов из олефинов, алюминия и водорода были успешно преодолены лишь после разработки достаточно эффективных способов активации алюминия. Наиболее обстоятельно реакция прямого синтеза исследована применительно к низшим олефинам: этилену, пропилену и изобутилену, что связано с исключительно важным техническим значением получающихся при этом алкилатов алюминия.

В течение 1950—1960 гг. в СССР, США, ФРГ и других странах было освоено промышленное производство ТЭА, ТПА, ТИБА и ДИБАГ [19—22, 26—30]. Мы ограничимся изложением основных данных.

Синтез триалкилаланов может быть осуществлен по одностадийной либо двухстадийной схеме. Одностадийный процесс протекает согласно уравнению

$$3RCH{=}CH_2 + Al + {}^3/_2H_2 \rightarrow (RCH_2{-}CH_2)_3Al.$$

Этот путь особенно пригоден для получения ТИБА из изобутилена, алюминия и водорода. Успех синтеза обеспечивается активированием алюминиевой пудры, что обычно делается добавками титана.

Согласно данным Циглера [22], для прямого одностадийного синтеза триалкилаланов могут быть использованы 2-метил-1-пентен и диизобутилен.

Двухстадийный путь прямого синтеза триалкилаланов складывается из стадии диспропорционирования триалкилалана, вносимого для начала реакции, в присутствии алюминиевой пудры и водорода. Таким образом, из двух молей триалкилалана образуется три моля диалкилалюминийгидрида, который затем вводится в реакцию с олефином.

$$(RCH_2{-}CH_2)_3Al + {}^3/_2H_2 + Al \longrightarrow 3(RCH_2{-}CH_2)_2AlH,$$

$$(RCH_2{-}CH_2)_2AlH + RCH{=}CH_2 \longrightarrow (RCH_2{-}CH_2)_3Al.$$

Двухстадийный метод используется в промышленности для синтеза ТЭА и ТПА.

Главным преимуществом двухстадийного способа перед одностадийным является снижение рабочего давления. Так, например, одностадийный синтез ТЭА идет при давлении 100—300 *атм* и парциальном давлении этилена 20—100 *атм*. Первая стадия двухстадийного процесса, приводящая к ДЭАГ, требует рабочего давления всего 20—50 *атм*. Вторая стадия гидроалюминирования этилена действием ДЭАГ протекает при еще более низком давлении. Естественно, что при выборе метода технологи склоняются в пользу варианта, позволяющего работать при более низком давлении. ТПА получают в сравнительно небольшом количестве, поскольку его промышленное использование ограничивается применением последнего в качестве катализатора димеризации пропилена. Реакция взаи-

модействия пропилена с алюминием и водородом протекает в присутствии некоторого количества ТПА при 110—117° С и давлении порядка 200—300 *атм* [22]. Результаты исследования прямого синтеза C_2—C_4-алюминийтриалкилов приводятся в целом ряде патентов [31—53]. В СССР оригинальные методы разработаны и внедрены в промышленность Жигачем с сотр. [29, 30, 54—58].

Синтезы триизогексилалюминия и три(2-фенилпропил)алюминия были осуществлены прямым взаимодействием 2-метил-1-пентена [59] и α-метилстирола [60] с алюминием и водородом в присутствии небольшого количества триэтилалюминия, игравшего роль активатора.

$$\xrightarrow[H_2]{Al} (\ \ )_3Al,$$

$$C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5\ \ )_3Al.$$

Согласно [61, 62], три(2-метилгексил)алюминий легко образуется при взаимодействии 2-метил-1-гексена и водорода с алюминиевым порошком, активированным размешиванием в вибромельнице в присутствии ТЭА. В аналогичных условиях были получены тригептил- [63], триоктил- [64, 65], тринонил-, тридодецил- [64] и три(2-фенилэтил)алюминий [2] соответственно из 1-гептена, 1-октена, 1-нонена, 1-додецена и стирола.

На возможность использования линейных α-олефинов и углеводородов с метиленовой группой для прямого синтеза триалкилаланов и диалкилалюминийгидридов указывается в патентах [59, 60]. Реакция катализируется добавками солей никеля, кобальта и других переходных металлов. Упоминается также об активировании реакции галогенидами и цианидами. Высокая реакционная способность диалкилалюминийгидридов в реакции гидроалюминирования олефинов послужила главной причиной того, что этот метод вытеснил из практики все остальные методы синтеза триалкилаланов с радикалами более C_4. Диалкилалюминийгидридный метод тем более привлекателен, что такие реагенты, как ДЭАГ и ДИБАГ, производятся в промышленном масштабе и вследствие этого весьма недороги и доступны. Следует сразу же отметить, что подавляющее большинство экспериментов проведено с использованием ДИБАГ, и лишь немногие исследователи использовали ДЭАГ. Это обстоятельство объясняется главным образом меньшей взрывоопасностью ДИБАГ и большей его доступностью.

Циглер с сотр. [1], впервые исследовавшие взаимодействие олефинов с ДЭАГ, показали, что в интервале температур 64—78° С реакция протекает как гидроалюминирование с образованием смешанных триалкилаланов. Скорость присоединения довольно сильно зависит от строения олефина. Типичными условиями для препаративного получения диэтилалкилалюминия является выдерживание смеси реагентов в запаянной трубке в течение 48 час. при 65° С. Именно таким образом проводили присоединение ДЭАГ к 1-гептену, 1-додецену, 5-винилдекану, 2-метил-1-пентену и 2-этил-1-гексену [1].

Считается, что реакция ДИБАГ с олефинами протекает как *цис*-присоединение через четырехцентровое переходное состояние. К этому выводу можно прийти, например, на основании изучения продуктов реакции

β-пинена с ДИБАГ, которая протекает при 40° С в течение 69 час. Гидролиз алюмоорганического соединения наряду с изобутаном дает *цис*-пинан (I). Таким образом, атака реагента протекает стереоспецифично с наименее экранированной стороны. Обращает на себя внимание региоспецифичность присоединения, проявляющаяся в том, что реакция проходит в соответствии с правилом Марковникова, давая диизобутил-*цис*-миртанилалюминий (II), имеющий аксиально расположенный алюминийсодержащий радикал [66, 67].

$H{-}AlR_2 \longrightarrow$ II (AlR_2, H) $\xrightarrow{H_2O}$ I (H) $\quad (R = i\text{-}C_4H_9)$

Введение фрагмента R_2Al было осуществлено для некоторых полимерных объектов. Так, полибутадиен, содержащий 1,2-фрагменты, при обработке ДИБАГ в мягких условиях был превращен в алюминийсодержащий полимер III [68], сополимер стирола с бутадиеном под действием ДЭАГ дает полимерный алан IV [69].

$[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_2{-}CH_2{-}Al(C_4H_9)_2){-}CH_2]_n$ (III)

$[CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH(CH_2{-}CH_2{-}Al(C_2H_5)_2){-}CH_2]_n$ (IV)

Описан единственный случай применения диметилалюминийгидрида для получения несимметричного алюминийтриалкила из 1-пентена [70]. Реакция протекает при 100° С в бензольном растворе в замкнутом сосуде.

$$(CH_3)_2AlH + C_3H_7CH{=}CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2Al{-}C_5H_{11}.$$

Недавно в качестве реагента гидроалюминирования олефинов был предложен 1-изобутил-2-оксаалюмоциклопентан (V), удобство которого по сравнению с ДЭАГ и ДИБАГ заключается в меньшей огнеопасности. Реакции с олефинами идут при 130° С через стадию гидрида, приводя к АОС типа VI. Интересно отметить, что образование гидрида при нагревании реагента V не происходит. Вытеснение изобутилена протекает только в присутствии более высококипящего олефина [71].

$$\underset{V}{(CH_2)_4OAl{-}C_4H_9\text{-}i} \xrightarrow{-i\text{-}C_4H_8} (CH_2)_4OAl{-}H \xrightarrow{RCH=CH_2} \underset{VI}{(CH_2)_4OAl{-}CH_2{-}CH_2R}$$

В практике работы с диалкилалюминийгидридами чаще всего прибегают к исчерпывающему замещению алкильных групп. Как показали Циглер, Мартин и Крупп [72], реакция переалкилирования ДИБАГ протекает с α-олефинами любого строения и олефинами с метиленовой группой достаточно легко. Если температура кипения олефина ниже, чем температура кипения выделяющегося изобутилена, то реакцию проводят в избытке олефина под давлением с последующей отгонкой триалкилала-

на. Таким образом, из ДИБАГ или ТИБА в присутствии избытка этилена или пропилена могут быть получены ТЭА и ТПА. Реакция доходит до конца не только вследствие сдвига равновесия под действием избытка легкокипящего олефина, но и благодаря более высокому, чем у изобутилена, сродству этилена и пропилена к соединениям, имеющим связь Al—H.

В тех случаях, когда температура кипения олефина превышает температуру кипения изобутилена, реакцию проще всего проводить с испарением изобутилена, что чаще всего осуществляют в весьма простой аппаратуре при атмосферном давлении. Реакция протекает согласно следующей схеме:

$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH + H_2C{=}CRR' \longrightarrow (i\text{-}C_4H_9)_2AlCH_2{-}CHRR' \xrightarrow{t^\circ}$$

$$\longrightarrow i\text{-}C_4H_8 + (i\text{-}C_4H_9)HAlCH_2{-}CHRR' \xrightarrow{RCR'{=}CH_2} (i\text{-}C_4H_9)Al(CH_2{-}CHRR')_2 \xrightarrow{t^\circ}$$

$$\longrightarrow i\text{-}C_4H_8 + HAl(CH_2{-}CHRR')_2 \xrightarrow{R'RC{=}CH_2} Al(CH_2{-}CHRR')_3 \qquad (R = Alk;\ R' = H,\ Alk).$$

Обычно реакцию переалкилирования проводят в интервале температур 100—130° С. Именно в этих условиях были введены в реакцию 2-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-гептен и 1-октен [72]. Вероятно, не существует никаких ограничений для протекания переалкилирования α-олефинов и углеводородов с метиленовой группой. Это подтверждают патентные данные о получении соответствующих триалкилаланов из 1-гексена [73], 1-октена [74], 1-децена [75], 1-ундецена [76], 2-этил-1-гексена [77, 78], а также смесей α-олефинов, представляющих собой фракции, кипящие в довольно широких пределах [79—81]. Олигомеры изобутилена 2,4,4-триметил-1-пентен и 2,4,4,6,6-пентаметил-1-гептен гладко превращаются в соответствующие аланы, причем в качестве реагента был использован ТИБА [82].

ТИБА → (…)$_3$Al,

ТИБА → (…)$_3$Al.

При исследовании гидроалюминирования β-пинена с помощью ТИБА в жестких условиях была констатирована изомеризация АОС с обращением конфигурации. Как было сказано выше, присоединение ДИБАГ к β-пинену при 40° С идет стереоспецифично с образованием АОС с *цис*-миртанильным заместителем. При 130° С идет изомеризация, что в конечном итоге приводит к три(*транс*-миртанил)алюминию (VII) [66, 83—85]. Этот факт имеет параллель в химии борорганических соединений. Так, согласно данным Брауна и Цвайфеля [86], *цис*-миртанилборан, полученный гидроборированием β-пинена, при нагревании до 130° С в течение часа изомеризуется в *транс*-миртанилборан. Изомеризацию II в VII можно представить как реакцию «элиминирования—присоединения», приводящую к термодинамически более устойчивому соединению, имеющему экваториальный заместитель.

В сабинене возможность увеличения стереоселективности присоединения гидридов алюминия выражена в силу структурных факторов в меньшей степени, чем в β-пинене. Именно поэтому гидроалюминирование с помощью ДИБАГ или ТИБА дает смесь стереоизомерных АОС VIII, IX в соотношении 63 : 35 [83—85]. Стереоселективность гидроалюминирования удалось повысить, применив в качестве реагента 1-изобутил-2-окса-алюмоциклопентан (V) [87]. Соотношение АОС X и XI составляет 79 : 21, что согласуется с данными окисления до *цис*- и *транс*-туйанолов (XII, XIII). Интересно отметить, что гидроборирование сабинена дибораном дало после окисления боранов смесь указанных туйанолов в соотношении 65 : 35 [88]. Согласно данным [87], использование борабициклононана позволяет повысить содержание *цис*-туйанола (XII) в смеси до 90%.

Камфен, содержащий метиленовую связь, экранированную диметильной группировкой, из-за пространственных затруднений не способен к образованию триалкилалана. По данным Циглера с сотр. [89], камфен реагирует с ТИБА или ДИБАГ при 120° С, давая ди(8-камфанил)алюминийгидрид. Стереохимия реакции была исследована в работе [87]. Окисление АОС, полученного действием на камфен ДИБАГ, дало смесь *эндо*- и *экзо*-камфенолов XIV, XV в соотношении 91 : 9. Гидроалюминирование с помощью алюмооксана V идет стереоспецифично с образованием АОС XVI, дающего после окисления *эндо*-камфанол (XIV). Согласно [87], нагревание ди(8-камфанил)алюминийгидрида в растворе диглима при 160° С приводит к изомеризации, что проявляется в небольшом увеличении содержания *экзо*-камфанола после окисления смеси АОС.

Из сопоставления реакций сабинена и камфена с ДИБАГ видно, что глубина гидроалюминирования зависит от структуры олефина. По Циглеру с сотр. [89], обратимость превращений по схеме «гидроалюминирова-

ние—дегидроалюминирование» особенно заметно у олефинов с метиленовой группой. При температуре $\sim$ 100° С наступает равновесие, определяемое степенью диссоциации триалкилалана по схеме:

$$(RR'CH—CH_2)_3Al \rightleftarrows (RR'CH—CH_2)_2AlH + RR'C{=}CH_2,$$

$$(RR'CH—CH_2)_3Al + HAl(CH_2—CHRR')_2 \longrightarrow (RR'CH—CH_2)_3Al \cdots HAl(CH_2—CHRR')_2.$$

Как видно из схемы, две неассоциированные молекулы разветвленного триалкилалана при нагревании отщепляют одну молекулу олефина и превращаются в димерный ассоциат. Именно этим обстоятельством объясняется тот факт, что при синтезе АОС из ТИБА (ДИБАГ) и разветвленных олефинов получить чистые триалкилаланы, не содержащие примеси гидридов, очень трудно, а в некоторых случаях невозможно. Специальными опытами на модельных соединениях были не только найдены равновесия разложения триалкилаланов, но и разработаны условия их синтеза, исходя из разветвленных олефинов.

Так, 2,4,4-триметил-1-пентен (α-диизобутилен) очень легко образует только диалкилгидрид, который можно получить количественно путем нагревания олефина с ТИБА или ДИБАГ при 120° С.

$$(CH_3)_3C—CH_2—C(CH_3){=}CH_2 \longrightarrow [(CH_3)_3C—CH_2—CH(CH_3)—CH_2]_2AlH.$$

Степень диссоциации три(2,4,4-триметилпентил)алюминия в пределах температур 80—120° С изменяется от 0,27 до 0,36. Это означает, что после нагревания в двух закрытых сосудах (100° С) смеси эквимольных количеств олефина и диалкилалюминийгидрида и триалкилалюминия в течение нескольких часов в обоих сосудах будет содержаться смесь R_2AlH—олефин в соотношении (71—73) : (29—27) мол. %. В присутствии избытка олефина равновесие сдвигается в сторону образования триалана. Как видно из данных табл. 1, диссоциация может быть практически полностью подавлена изменением мольного соотношения реагентов.

Таблица 1

Зависимость степени диссоциации (α) три(2,4,4-триметилпентил)алюминия от избытка олефина при 100° С [89]

Концентрация АОС, *моль/кг*	R_2AlH : олефин	Концентрация гидрида, *моль/кг*	α	Концентрация АОС, *моль/кг*	R_2AlH : олефин	Концентрация гидрида, *моль/кг*	α
0,81	1 : 1	0,24	0,30	0,87	1 : 1,96	0,086	0,10
0,86	1 : 1,35	0,18	0,21	0,75	1 : 8	0,007	0,00

Для того чтобы получить чистый три(2,4,4-триметилпентил)алюминий, удаление избытка диизобутилена необходимо проводить в вакууме при температуре не выше 40° С. С уменьшением разветвленности α-радикалов степень диссоциации триалкилаланов снижается. Так, три(2-бутилоктил)-алюминий при 100° С диссоциирован на 14%. Практически чистый триалкилат может быть получен при мольном соотношении R_2AlH:олефин, рав-

ном 1 : 2. Зависимость степени диссоциации триалкилаланов от структуры олефина представлена в табл. 2, из которой можно извлечь данные, объясняющие, например, невозможность получения в чистом виде триалкилпроизводного из камфена.

Очень низка тенденция к диссоциации у триалкилаланов, полученных из стирола и α-метилстирола. Так, степень диссоциации три(2-метил-2-фенилэтил)алюминия при 100° С составляет всего ~1 мол. % [89]. Гидроалюминирование стирола действием ТИБА, согласно [90], приводит к три(2-фенилэтил)алюминию, структура которого была доказана окислением в 2-фенилэтанол. Несколько позже было показано, что реакция стирола с ДЭАГ приводит к смеси триалкилаланов, о чем можно судить по образованию при окислении 1-фенилэтанола и ацетофенона [91, 92]. Предположение о том, что три(1-фенилэтил)алюминий (XVII) мог образоваться путем изомеризации первичного триалкилалана, было отклонено после того, как установили устойчивость к изомеризации специально синтезированного образца чистого алана XVII [92].

Таким образом, гидроалюминирование стирола не отличается структурной избирательностью. Необходимо отметить, что стирол является чуть ли не единственным олефином с терминальной двойной связью, для которого реакция гидроалюминирования протекает с нарушением региоспецифичности. Это обстоятельство, как нам кажется, можно объяснить с учетом предположения, что ДЭАГ вступает в реакцию в виде ассоциата, образующего с молекулой стирола переходное состояние XVIII, стабилизированное π-комплексом алюминия с ароматическим ядром. Структура XVIII обусловливает антимарковниковское присоединение.

Если реакцию между стиролом и ТИБА вести в мягких условиях (50° С) в присутствии катализатора коллоидного никеля, то гидроалюминирование идет избирательно, давая количественно три(2-фенилэтил)алюминий [93—96].

$$\underset{\substack{\vdots\quad\;\vdots\\ \mathrm{H}\,-\,\mathrm{al}}}{C_6H_5CH{=}CH_2} \longrightarrow C_6H_5CH_2{-}CH_2al \xrightarrow{O_2} C_6H_5CH_2CH_2OH$$

$$\underset{\text{XVIII}}{[C_6H_5{-}CH{=}CH_2 \cdots R_2Al(\mu\text{-}H)AlR_2{-}H]} \longrightarrow \underset{\text{XVII}}{C_6H_5\underset{|}{C}H{-}CH_3 \atop AlR'_2} \longrightarrow C_6H_5\underset{|}{C}H{-}CH_3 \atop al \;\xrightarrow{O_2}\; C_6H_5COCH_3 + C_6H_5{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}CH_3$$

$$(R{=}C_2H_5,\;\; R'{=}C_6H_5CHCH_3)$$

Без осложнений проходит реакция переалкилирования ТИБА α-метилстиролом, приводящая почти количественно к три(2-фенилпропил)алюминию [72, 82].

Реакция 1,1-дифенилэтилена с ДИБАГ протекает региоспецифично, давая количественно АОС XX, структура которого доказывается дейтеролизом D_2O до 1,1-дифенил-2-дейтероэтана [97]. Авторы работы считают, что направление присоединения гидрида алюминия определяется стери-

Таблица 2

Влияние структуры олефина на степень диссоциации триалкилаланов (100° С) [83]

Олефин	Концентрация АОС, *моль/кг*	α	Олефин	Концентрация АОС, *моль/кг*	α
Изобутилен	5,00	0,12	2-Нонил-1-тридецен	0,97	0,11
2-Этил-1-гексен	0,87	0,09	2,4,4-Триметил-1-пентен	0,81	0,30
2-Бутил-1-октен	0,90	0,13	β-Пинен	0,73	0,32
2-Гексил-1-децен	0,71	0,11	Камфен	0,65	0,46

ческими факторами, действующими в переходном состоянии XIX и делающими аддукт XX кинетически более предпочтительным.

$$(C_6H_5)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \underset{\textbf{XIX}}{[(C_6H_5)_2C\cdots CH_2 \cdots AlHR_2]} \longrightarrow \underset{\textbf{XX}}{(C_6H_5)_2CH{-}CH_2{-}AlR_2} \xrightarrow{D_2O} (C_6H_5)_2CH{-}CH_2D$$

$(R{=}i\text{-}C_4H_9)$.

Среди олефинов, содержащих метиленовую группу, особое место занимает метиленциклобутан, который в реакции с ДЭАГ претерпевает изомеризацию с раскрытием цикла. Согласно [98], первоначально образующийся диэтилциклобутилметилалюминий уже при 40° С превращается в диэтил-4-пентенилалюминий, который далее гидроалюминируется. Конечным продуктом реакции является 1,5-ди(диэтилалюмо)пентан.

$$\text{метиленциклобутан} \xrightarrow{\text{ДЭАГ}} \text{циклобутил-}CH_2AlR_2 \longrightarrow R_2Al(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ДЭАГ}} R_2Al(CH_2)_5AlR_2$$

$(R{=}C_2H_5)$.

Олефины, содержащие терминальные двойные связи, интересны тем, что для них получены данные о кинетике реакций гироалюминирования и обмена алкильных групп в алюминийтриалкилах [89, 99—109]. В классической работе Циглера с сотр. [89] впервые была выявлена взаимосвязь между реакциями присоединения фрагмента al—H и обмена алкильными группами, а также объяснена различная реакционная способность триалкилаланов. Равновесие реакции вытеснения алкильной группы из триалкилаланов в присутствии олефина иного строения выглядит, согласно [89], следующим образом:

$$al{-}R_I + \text{олефин (II)} \underset{}{\overset{k_в}{\rightleftarrows}} \text{олефин (I)} + al{-}R_{II}$$

$$\text{олефин (I)} + al{-}H + \text{олефин (II)}$$

Равновесие реакций отщепления олефина от триалкилалана следует представить схемами:

$$al—R_I \overset{k_1}{\rightleftarrows} al—H + \text{олефин (I)},$$

$$al—R_{II} \overset{k_2}{\rightleftarrows} al—H + \text{олефин (II)}.$$

Нетрудно видеть, что константа реакции вытеснения $k_в$ будет выражаться отношением $k_в = k_1/k_2$.

Как указано в [89], это соотношение верно, если оба олефина относятся к одному структурному типу (например, $RCH = CH_2$ или $R_2C = CH_2$). Дело в том, что при описании реакции гидроалюминирования необходимо учитывать ассоциацию алюминийгидридов и триалкилаланов, степень которой, естественно, зависит от структуры алкильной группы. Например, триалкилаланы типа $(RCH_2—CH_2)_3Al$, как правило, димерны, а соединения $(R_2CH—CH_2)_3Al$ мономерны. С учетом ассоциации уравнение реакции гидроалюминирования примет вид:

$$(1/m)[R_2^IAlH]_m \longrightarrow R_2^IAlH \xrightarrow{\text{олефин (II)}} R_2^I—Al—R^{II} \longrightarrow (1/p)R_2^IAlR^{II}$$

(m, p—степень диссоциации).

При появлении в системе триалкилаланов иного строения с иной степенью ассоциации будут иметь место целый ряд реакций обмена акильными группами, характеризующихся соответствующими уравнениями равновесия. Точное описание реакции становится затруднительным. Поэтому описание обменного равновесия при условии участия в нем терминальных олефинов различного строения с помощью приводимого ниже соотношения является лишь приблизительным.

$$\kappa_в = k_1/k_2 = [\text{олефин I}]\,[al—R^{II}]/[\text{олефин II}]\,[al—R^I].$$

В системе, включающей 1-октен, 2-этил-1-гексен, триоктилалюминий и три(2-этилгексил)алюминий, константа, определенная по этому соотношению, оказалась равной 38 ($k = 38$). Для системы пропилен — 2-гексил-1-децен—трипропилалюминий—три(2-гексилдецилалюминий) $k = 40$. Таким образом, олефины с метиленовой группой имеют приблизительно в 40 раз меньшее сродство к алюминийгидридной связи, чем α-олефины. Сравнение сродства этилена и α-олефинов к связи al—H очень наглядно проведено в опытах по вытеснению этилена и пропилена при нагревании ТЭА и ТПА с 2-этил-1-гексеном [89]. Было показано, что при равных условиях (120° С) выделение этилена протекает в 44 раза медленнее. Таким образом, этилен реагирует со связью al—H в 40—50 раз быстрее, чем олефины $RCH{=}CH_2$, которые, в свою очередь, настолько же более активны, чем олефины с метиленовой группой $R_2C{=}CH_2$.

$$CH_2{=}CH_2 \overset{40—50}{>} RCH{=}CH_2 \overset{38—40}{>} R_2C{=}CH_2.$$

Очень важным следствием этих выводов является рекомендация для препаративного осуществления реакции исчерпывающего переалкилирования: оптимальный реагент — ТИБА. Можно использовать также ТПА, однако реакция с его участием проходит приблизительно в 5 раз медленнее. Наименее подходящим реагентом следует признать ТЭА. Более

Таблица 3

Параметры активации реакции: $R_3Al \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} R_2AlH$ + олефин

AlR_3	Олефин	ΔH, *ккал/моль*	*T*, К°	lg *A* (S^{-1})	E_1, ккал/моль	E_2, ккал/моль	Литература
$(C_2H_5)_3Al$	Этилен	25,8	300	10,9	30,1	<5	[102, 110]
$(CH_3)_2AlC_4H_9$	1-Бутен	—	475	10,9±0,2	27,8	—	[101]
$(n\text{-}C_4H_9)_3Al$	1-Бутен	22,6	440	10,6	27,8	5,2	[101]
$(C_2H_5CH_2CH_3)_3Al$	1-Бутен	21,6	300	—	28,7	13,1	[101]
	цис-2-Бутен	19,9	300	—	27,5	7,6	[101]
$(i\text{-}C_4H_9)_3Al$	Изобутилен	20,5	410	11,2	26,6	6,1	[103]

точная количественная характеристика реакции отщепления соответствующих олефинов от триалкилаланов представлена в табл. 3.

Интересные данные были получены Эггером [99] при исследовании реакции конкурирующего взаимодействия этилена, пропилена и 2-метил-1-бутена с мономерным ДИБАГ в интервале температур 104—169° С в соответствии со следующими уравнениями:

$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH + CH_2{=}CH_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_3{-}CH_2{-}Al(C_4H_9\text{-}i)_2,$$

$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH + CH_3{-}CH{=}CH_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Al(C_4H_9\text{-}i)_2,$$

$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH + CH_3{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}}$$

$$\rightleftarrows CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)H{-}CH_2{-}Al(C_4H_9\text{-}i)_2.$$

Было установлено, что 2-метил-1-бутен присоединяется к ДИБАГ при температуре ниже 120° С быстрее, чем пропилен, который, в свою очередь, присоединяется быстрее этилена. Температурная зависимость относительных констант скоростей выражается уравнениями

$$\lg k_1/k_2 = 0{,}6 - 0{,}8/4{,}58\cdot 10^{-3}\cdot T\ (\text{K}°),$$

$$\lg k_1/k_2 = 1{,}2 - 2{,}2/4{,}58\cdot 10^{-3}\cdot T.$$

Переалкилирование при взаимодействии олефинов с триалкилаланами может проходить после образования разнородных триалкилаланов без стадии диссоциации на диалкилалюминийгидриды. Таким путем осуществляется прямой обмен алкильными группами, который, согласно [89], протекает в соответствии со схемой:

$$AlR_3^{I} + AlR_3^{II} \rightleftarrows R_2^{I}Al\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot\cdot R^{I}\cdot\cdot}{\cdot\cdot R^{II}\cdot\cdot}AlR_2^{II} \rightleftarrows \left[R_2^{I}Al\right]^{\delta+}\left[AlR_3^{II}R^{I}\right]^{\delta-} \rightleftarrows AlR_2^{I}R^{II} + AlR_2^{II}R^{I}$$

Существование подобного механизма обмена было показано в работах Пино с сотр. [111—114]. В последней из цитируемых работ [114] исследо-

валась реакция между оптически активными три(2-метилбутил)алюминием и 4-метил-1-гексеном при условии катализа *бис*-N-метилсалицилальдимином никеля. Обмен радикалами протекает в толуольном растворе уже при 27° С, о чем можно судить по изменению оптического вращения смеси. Реакции предшествует индукционный период, наличие которого авторы связывают с образованием каталитически активного комплекса триалкилалана с никелевым соединением. В присутствии избытка 4-метил-1-гексена реакция имеет первый порядок по концентрации связанных с алюминием 2-метилбутильных групп. При использовании эквивалентных количеств триалкилалана и олефина реакция имеет кинетически второй порядок. Порядок по никелевому комплексу первый. Авторы предложили следующую схему протекания реакции обмена алкильными группами:

$$Ni(mesal)_2 + AlR_x R^*_{3-x}$$

↓

[Каталитически активный комплекс (I)] + олефин + alR* $\xrightarrow{k}$ I + олефин + alR

$AlR_xR^*_{3-x}$ + ⇅ $-AlR_xR^*_{3-x}$

[Каталитически неактивный комплекс]

Реакция обмена описывается уравнением

$$-(d[alR^*]/dt) = k[\text{ол}][Ni(mesal)_2][alR^*]/(1 + K[AlR_xR^*_{3-x}]),$$

где $K = 57{,}0$ (экспериментальное значение).

Препаративное значение получила реакция вытеснения высших олефинов этиленом, который удаляется из сферы реакции в виде ТЭА. Согласно [115], реакция идет в присутствии коллоидного никеля при 40—80° С и давлении этилена 20—40 *атм*. После окончания поглощения этилена реакционная смесь состоит обычно из ТЭА и высших олефинов. Именно этим путем рекомендуют получать α-олефины авторы патентов [116—120]. Вытеснение с помощью этилена было использовано для получения олефинов более сложного строения. Так, метиленциклопентан был получен наряду с ТЭА при нагревании триалкилалана XXI с этиленом [20, 121]. К этому же типу соединений относятся олефины, получаемые из триалкилаланов, XXII—XXIV [122].

CH_2—al (циклопентил) $\xrightarrow{C_2H_4}$ метиленциклопентан + ТЭА;
XXI

CH_2al →
XXII

CH_2al → ;
XXIII

CH_2al →
XXIV

Моноолефины с ди- и тризамещенными двойными связями

Поведение моноолефинов, упомянутых в реакции с гидридами алюминия, изучено на малом числе примеров. Согласно данным Циглера с сотр. [1], алюмогидрид лития взаимодействует с циклопентеном, давая продукт присоединения трех молекул олефина $LiAlH(C_5H_9)_3$. Аналогично протекает реакция с циклогептеном и *цис*-циклооктеном, приводящая к комплексным гидридам $LiAlH(C_7H_{13})_3$ и $LiAlH(C_8H_{15})_3$. Гидроалюминирование циклогексена с помощью $LiAlH_4$ практически не идет. Авторы сообщают, что после гидролиза продуктов, полученных при длительном нагревании циклогексена с $LiAlH_4$ в автоклаве при 120° C, были получены лишь следы циклогексана.

Реакция дизамещенных олефинов с ДЭАГ была исследована дилатометрически, что позволило найти весьма важные количественные данные, характеризующие их относительную реакционную способность [1]. Так, реакция гидроалюминирования при 78° C протекает с 90%-ным превращением 3-гептена, 4-октена и 6-додецена соответственно за 600, 3700, 3300 мин. Для сравнения следует привести время 90%-го превращения 2-метил-1-пентена, равное 30 мин., и 1-гептена —13 мин. Гидроалюминирование циклопентена, циклогептена и *цис*-циклооктена с помощью ДЭАГ проходит полностью при продолжительном нагревании реагентов в автоклаве.

Как видно из изложенного материала, литературные данные не дают конкретных указаний ни о структуре, ни о стереохимии АОС, образующихся при гидроалюминировании олефинов с дизамещенной двойной связью. Указание о возможности образования изомерных АОС из дизамещенных олефинов содержится в работе [115]. Сообщается, что нагревание 2-пентена (авторы не указывают, какой из геометрических изомеров использовался в опытах) с ТЭА приводит к получению АОС, разложение которого дает смесь 1- и 2-пентена. Это свидетельствует о том, что реакционная смесь может содержать три АОС XXV—XXVII. Образование АОС с первичным заместителем XXVII можно объяснить изомеризацией за счет гидридного сдвига, протекающего при нагревании XXV.

$$C_2H_5CH{=}CH{-}CH_3 \underset{-alH}{\overset{ТЭА}{\rightleftarrows}} \underset{XXV}{C_2H_5CH_2{-}CHCH_3{-}al} + \underset{XXVI}{(C_2H_5)_2CH{-}al},$$

$$\left[C_2H_5{-}CH_2{-}\overset{-}{C}H{-}CH_3\right] al^+ \longrightarrow \underset{XXVII}{\left[C_2H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2^-\right] al^+} \xrightarrow[-alH]{} C_3H_7CH{=}CH_2$$

Сдвиг подобного рода ускоряется добавками катализаторов, среди которых наибольшую активность проявляют соединения Ti, Zr и V [123].

Азингер с сотр. [123, 124] показал, что смесь 2-, 3- и 4-октенов при нагревании с ДИБАГ весьма гладко гидроалюминируется, превращаясь в смесь изомеров триоктилалюминия. Окисление смеси АОС дает после гидролиза 1-, 2-, 3- и 4-октанолы, причем содержание 1-октанола повышается по мере увеличения активности катализатора. Опыты с чистыми *транс-* и *цис*-4-октенами показали, что наличие катализатора позволяет провести сдвиг двойной связи в α-положение за счет многократного 1,2-гидридного переноса, либо путем перескока водорода в переходных состояниях.

$$\left[\begin{array}{c} \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ H_9C_4-\bar{C}H\cdots H \end{array}\right] al^+ \searrow$$

$$\left[C_7H_{15}CH_2^-\right] al^+ \xrightarrow{O_2, H_2O} C_7H_{15}CH_2OH.$$

$$\left[\begin{array}{c} \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad H \\ \bar{C}H \\ | \\ C_3H_7 \end{array}\right] al^+ \nearrow$$

В табл. 4 приведены данные, характеризующие активность катализаторов в реакции гидридного переноса по содержанию 1-октанола в смеси октанолов, образующихся после окисления АОС (110° С, 8 час., октен: ДИБАГ=3 : 1) [123].

Таблица 4
Влияние катализатора на выход 1-октанола

Октен	Катализатор	Выход смеси октанолов, %	Содержание 1-октанола в смеси, %
Смесь 2-, 3-, 4-октенов	Отсутствует	11	12
	$PdCl_2$	11	13
	$Ni(acac)_2$	18	12
	$Co_2(CO)_8$	24	71
	$TiCl_4$	42	95
	$Ti(OC_4H_9)_4$	48	97
	$ZrCl_4$	40	94
	$VO(acac)_3$	42	82
2-Октен	$TiCl_4$	42	95
транс-4-Октен	Отсутствует	9	0
	$TiCl_4$	30	90
цис-4-Октен	$TiCl_4$	35	90

Как видно из данных таблицы, применение катализатора не только способствует протеканию изомеризации, но и повышает общий выход октанолов. В последующих работах Азингера и сотр. [124—125] были разработаны условия, при которых 4-октены под действием ДИБАГ в присутствии $Ti(OC_4H_9)_4$ превращались с выходом 70% в АОС, окисление которых дало смесь октанолов, содержащую 97% 1-октанола.

Интересно отметить, что дизамещенные олефины от н.ундеценов до н.гексадеценов реагируют с ДИБАГ гораздо медленнее. В работе [124] сообщается, что при 120° С 6-тридецен присоединяет ДИБАГ, давая через 24 час. с выходом 72% АОС XXVIII, в котором замещены только две

изобутильные группы. Как видно, в этом случае происходит еще более многоступенчатый гидридный перенос.

$$C_5H_{11}CH{=}CHC_6H_{13} \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \underset{\text{XXVIII}}{(C_{12}H_{25}CH_2)_2Al{-}C_4H_9\text{-}i} \xrightarrow{O_2}$$

$$\longrightarrow 2C_{12}H_{25}CH_2OH + (CH_3)_2CH{-}CH_2OH.$$

Добавление катализатора $Ti(OC_4H_9)_4$ резко ускоряет как реакцию гидроалюминирования, так и изомеризацию с образованием АОС с первичными заместителями. Так, согласно [124], нагревание *транс*-4-ундецена, а также смесей дизамещенных додеценов, тетрадеценов и гексадеценов с ДИБАГ при 120° С через 2 часа приводит к образованию алюминийтриалкилов с выходами 80—91%, причем содержание АОС с первичными алкильными группами составляет 90—97%.

$$RCH{=}CHR' \xrightarrow[Ti(OC_4H_9)_4]{\text{ДИБАГ}} (R''CH_2)_3Al \qquad (R'' = C_{10}, C_{11}, C_{13}, C_{15}).$$

Под влиянием тетрабутоксититана сдвиг алюминиевой функции в конец цепи может идти в неожиданном направлении. Например, согласно [126], 2-метил-3-гексан реагирует с ДИБАГ с образованием двух АОС XXIX—XXX, идентифицированных окислением в 5-метилгексанол и 2-метилгексанол. Соотношение XXIX и XXX составляет 95 : 5, что указывает на трудность протекания изомеризации в сторону разветвления углеродной цепи.

alH; al; XXIX; al; XXX; O_2; OH; OH

Количественные данные, характеризующие зависимость скорости гидроалюминирования дизамещенных олефинов от таких факторов, как удаленность двойной связи от конца цепи и ее геометрия, приводятся в работе [76]. Авторы показали на примере 2-, 3-, 4- и 5-ундеценов, что наибольшим сродством к алюминийгидридам обладают 3-ундецены. Скорость гидроалюминирования *цис*-изомеров выше, чем *транс*-олефинов. При соотношении ДИБАГ: олефин — 15 : 1 авторы получили следующие значения относительной реакционной способности ундеценов для температуры 65° С: 1-ундецен 1000; *цис*-2-ундецен 4,3; *цис*-3-ундецен 6,5; *цис*-4-ундецен 5,7; *цис*-5-ундецен 5,3; *транс*-2-ундецен 4,3; *транс*-3-ундецен 5,3; *транс*-4-ундецен 4,7; *транс*-5-ундецен 4,2; *транс*-5-ундецен (добавлено 3 мол. % $Ti(OC_4H_9)_4$) 685.

Для циклических олефинов Циглер с сотр. [1] нашли при температуре 78° С и соотношении ДЭАГ : олефин = 3 : 1 время полупревращения (в мин.): циклобутен 40, циклопентен 200, циклогексен 1880, циклогептен 110, циклооктен 86, циклононен 280, циклодецен 2500, циклоундецен 1350.

Исключительно высокую реакционную способность имеет двойная

связь в норборнене. Было показано, что присоединение ДЭАГ к норборнену идет при 25° С с *экзо*-стороны, давая АОС XXXI [122]. Сопоставление реакционной способности двойных связей в норборненовом и циклопентеновом кольцах весьма наглядно провели авторы работы [122] в опыте по гидроалюминированию дициклопентадиена с помощью ДЭАГ. В результате весьма быстро протекающей реакции образуется АОС XXXII.

$$\longrightarrow \quad Al(C_2H_5)_2\,; \qquad Al(C_2H_5)_2$$

XXXI XXXII

Количественное измерение периодов полупревращения циклопентена и норборнена в реакции с ДЭАГ показало, что второй олефин реагирует более чем в 2 раза быстрее циклопентена.

Довольно высокой активностью в реакции гидроалюминирования отличается аценафтилен, который присоединяет ДИБАГ в кипящем гептане, превращаясь в АОС XXXIII [97].

$$\xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \quad Al(C_4H_9\text{-}i)_2$$

XXXIII

К дизамещенным олефинам можно отнести *цис*-1,4-полибутадиен, который легко присоединяет ДИБАГ, давая полимерное АОС XXXIV, растворимое в толуоле. Если проводить реакцию при 140—150° С, то можно получить полимерное АОС XXXV, не содержащее изобутильных групп и не растворимое в углеводородах [83].

$$[CH_2\text{–}CH{=}CH\text{–}CH_2]_n \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} [CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH(Al(C_4H_9\text{-}i)_2)\text{–}CH_2]_n$$

XXXIV

$$\sim CH_2\text{–}CH(CH_2\sim)\text{–}CH_2\text{–}CH_2\sim \text{ (три фрагмента при } Al)$$

XXXV

Гидроалюминирование олефинов с тризамещенной двойной связью исследовалось на двух примерах. Следует подчеркнуть, что до опубликования работы [84] в литературе утвердилось мнение о полной нереактивности олефинов указанного типа. Было показано, что α-пинен реагирует с ДИБАГ в жестких условиях, давая изопинокамфенилизобутилалюминийгидрид (XXXVI), гидролиз которого привел к *цис*-пинану. Таким образом, реакция идет как *цис*-присоединение с наименее экранированной стороны [67, 83, 84].

ДИБАГ → $HAl(C_4H_9)$ XXXVI →(H_2O)

H—al

Цис-полиизопрен (м. м. ~ 900 000) реагирует с ДИБАГ в толуольном растворе, давая, в зависимости от соотношения реагентов, АОС XXXVII или XXXVIII [83].

CH_3 — $Al(C_4H_9\text{-}i)_2$ — XXXVII — CH_2 — CH_2 — $\sim CH_2$ — Al — $CH_2\sim$ — CH_3 — CH_3 — CH_3 — XXXVIII — $\sim CH_2$ $CH_2\sim$

Несопряженные диены

Гидроалюминирование диенов с изолированными двойными связями было впервые исследовано в работе Циглера с сотр. [82]. Возможность селективного осуществления моногидроалюминирования 4-винилциклогексена и лимонена определяется их структурой. Двойные связи в боковых цепях относятся к высокореакционноспособным, тогда как циклогексеновые двойные связи имеют очень низкую активность. Взаимодействие указанных углеводородов с ДИБАГ количественно приводит к АОС XXXIX, XL.

ДИБАГ → CH_2—al; XXXIX

al XL

Различие реакционной способности двойных связей было использовано Ринекером [127] в синтезе оптически активных терпеновых спиртов родинолов из *цис*-пинана согласно приведенной ниже схеме. Пиролиз (+)-пинана при 385—450° С приводит к (+)-3,7-диметил-1,6-октадиену (XLIa), тогда как (—)-пинан превращается в антипод (XLIб) [128]. Реакция обоих оптических изомеров с ДИБАГ идет при 100—135° С, давая АОС XLIIa, б, окисление которых кислородом воздуха с последующим гидролизом алкоголятов привело к (+)- и (—)-β-родинолам (β-цитронеллолам) (XLIIIa, б). Еще более тонкие различия реакционной способности были использованы в синтезе α-родинолов. Изомеризация диенов XLIa,б *n*-толуолсульфо-

кислотой позволяет получить (+)- и (—)-2,6-диметил-1,7-октадиены (XLIVa, б). Исход реакции диенов с гидридами алюминия зависит от строения последних и температурных условий. Так, ДЭАГ присоединяется при 20° С в течение 48 час., давая смесь АОС XLVa,б, XLVI и XLVII в соотношении 43 : 53 : 2. Если гидроалюминирование вести при 110° С, то соотношение указанных АОС выражается как 88 : 10 : 1. Применение ДИБАГ оказалось препаративно более удобным, поскольку при этом образуются симметричные АОС XLVIII, XLIX в соотношении 15 : 1, окисление которых дает α-родинолы (L,а,б) и 2,6-диметил-7-октенол (LI).

385–450°C; ДИБАГ; O_2; H_2O

XLIа,б — XLIIа,б — XLIIIа,б

XLIа,б $\xrightarrow{H^+}$ XLIVа,б $\xrightarrow{ДЭАГ}$ XLV + XLVI + XLVII

ДИБАГ: XLVIII + XLIX $\xrightarrow{O_2;\ H_2O}$ Lа,б + LI

Реакция α,ω-диенов с гидридами алюминия исследовалась с целью получения диалюминоалканов. Согласно [20, 129], ДИБАГ присоединяется к 1,4-пентадиену, 1,6-гептадиену, 1,7-октадиену, 1,8-нонадиену, 1,9-декадиену и 1,10-ундекадиену, количественно давая АОС LII.

$$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_n{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}}$$

$$\longrightarrow (i\text{-}C_4H_9)_2Al{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2)_n{-}CH_2{-}CH_2{-}Al(C_4H_9\text{-}i)_2 \qquad (n = 1, 3\text{—}7).$$

LII

Исключение составляет 1,5-гексадиен, который на первой стадии образует неустойчивое АОС LIII. Характерной особенностью АОС подобного типа является внутримолекулярная циклизация, приводящая к производным циклопентана LIV [20]. Эта особенность 1,5-диенов будет подробно обсуждена ниже.

alH; CH_2—al

LIII — LIV

Таблица 5

Влияние температуры и добавки $Ti(OC_4H_9)_4$ на гидроалюминирование 1,5-гексадиена

T, °C	Время, час.	Конверсия, %	Состав продуктов гидролиза АОС, %		
			1-гексен	гексан	метилциклопентан
Без катализатора					
0	3	1	100	0	0
0	6	2	93	0	7
30	1	14	19	8	73
30	6	50	1	2	97
50	6	100	0	2	98
С катализатором					
0	1	22	44	49	7
0	6	67	28	39	33
30	0,5	98	0	48	52

Гидроалюминирование 1,5-гексадиена было обстоятельно исследовано Азингером с сотр. [125], который показал, что олефин вступает в три параллельно идущие реакции: моноприсоединение ДИБАГ, циклизацию и присоединение двух молей гидрида. Продуктами этих реакций являются соответственно АОС LV — LVII, строение которых доказывается гидролизом с образованием 1-гексена, метилциклопентана и гексана.

$CH_2{=}CH(CH_2)_4AlR_2$ (LV) $\xrightarrow{H_2O}$ $CH_2{=}CH(CH_2)_3CH_3$;

$R_2Al(CH_2)_6AlR_2$ (LVII) $\xrightarrow{H_2O}$ C_6H_{14},

$C_5H_9CH_2AlR_2$ (LVI) $\xrightarrow{H_2O}$ $C_5H_9CH_3$ $(R = i\text{-}C_4H_9)$.

В табл. 5 приведены данные, характеризующие влияние температуры и катализатора на исход реакции 1,5-гексадиенов с ДИБАГ (0,12 *М* ДИБАГ + 0,06*М* 1,5-гексадиена в циклогексане [125]).

Как видно из данных таблицы, при низкой температуре идет только моноприсоединение. Повышение температуры способствует циклизации АОС LV. Введение катализатора $Ti(OC_4H_9)_4$ позволяет увеличить скорость присоединения второй молекулы гидрида.

Тщательный подбор условий позволил предложить авторам методику катализированного присоединения двух молей ДИБАГ. Для того чтобы получить АОС LVI с выходом 91%, к 0,15 *М* ДИБАГ при 30° С в течение 0,5 час. приливали раствор 0,06 *М* 1,5-гексадиена и 0,0054 *М* $Ti(OC_4H_9)_4$ в 6 *мл* циклогексана. Реакция циклизации практически полностью тормо-

зится в присутствии диэтилового эфира или триэтиламина, что объясняется нереакционноспособностью комплексно связанного алюминия в АОС LVIII. Таким образом, используя катализирующую активность $Ti(OC_4H_9)_4$ с эффектом комплексообразования, вносимого триэтиламином, авторы работы [125] предложили метод количественного получения диалюмогексана LVIIa.

$$\text{CH}_2{=}\text{CH(CH}_2)_2\text{CH}{=}\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \text{CH}_2{=}\text{CH(CH}_2)_4{-}\text{AlR}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)_3\ (\text{LVIII}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R_2Al{-}(CH_2)_6{-}AlR_2N(C_2H_5)_3\ (\text{LVIIa}) \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

Согласно [130], проведение гидроалюминирования 1,5-гексадиена с помощью ДИБАГ в растворе тетрагидрофурана, играющего роль комплексообразователя, позволяет остановить реакцию на стадии диизобутил-(5-гексенил) алюминия (LV). В этой же работе описывается количественное моногидроалюминирование 1,6-гептадиена, 1,7-октадиена и 1,10-ундекадиена. Селективное присоединение ДИБАГ с образованием диизобутилалкенилалюминия было отмечено для 1,4-гексадиена и 4-метил-1,4-гексадиена [131]. Весьма избирательно идет реакция 3-метил-*транс*-1,4-гексадиена с ДИБАГ, приводящая к три(3-метил-*транс*-4-гексенил)алюминию с количественным выходом [132, 133]. Реакция ДИБАГ с *транс*-1,6-октадиеном идет с полным вытеснением изобутилена, приводя к три (6-октенил)алюминию, что доказано образованием при гидролизе *транс*-2-октена [83].

$$\text{CH}_3\text{CH}{=}\text{CH(CH}_2)_3\text{CH}{=}\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \text{CH}_3\text{CH}{=}\text{CH(CH}_2)_5\text{al} \xrightarrow{H_2O} \text{CH}_3\text{CH}{=}\text{CH(CH}_2)_4\text{CH}_3$$

$$\text{CH}_3\text{CH}{=}\text{CHCH(CH}_3)\text{CH}{=}\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}{=}\text{CHCH(CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{al}$$

Следует остановиться на гидроалюминировании 1,4-пентадиенов, для которых описано получение АОС типа LII [129]. Согласно [134, 135], диалюмоалканы LIX — LXI могут быть получены из 2-метил-, 3,3-диметил- и 2,4-диметил-1,4-пентадиенов. При нагревании указанных АОС, а также диалюмоалкана LII происходит скелетная изомеризация, о чем можно судить по выявлению среди продуктов гидролиза наряду с пентанами производных бутана. Так, из диалюмопентана после нагревания и гидролиза был получен пентан и 2-метилбутан, причем количество последнего достигает 73,5% от смеси углеводородов, если нагревание вести 10 час. при 180° С. Окисление смеси АОС, полученной после нагревания, привело к 1,5-пентандиолу и 2-метил-1,4-бутандиолу. В этих же условиях из АОС LIX после гидролиза были получены 2-метилпентан, 2,3-диметилбутан и 2,2-диметилбутан, содержание которых в смеси углеводородов может достигать соответственно 67,5 и 1,8%. В меньшей степени идет скелетная перегруппировка АОС LX, LXI; выходы 2,2,3-триметилбутана и 2,3-диметилпентана не превышают 20%. Авторы [129] предлагают следующие схемы превращений 1,4-пентадиенов (см. стр. 28).

Как видно, алюмогетероциклы LXII — LXV могут образоваться не только из диалюмоалканов, но и из различных замещенных диизобутилпентенилалюминия — продуктов моноприсоединения. Это превращение в первом случае протекает с отщеплением ТИБА, тогда как второй путь предусматривает отщепление изобутилена от непредельных АОС с после-

ДИБАГ

$-C_4H_8$ 180°C

$-AlR_3$

AlR_2 R_2Al H—Al—R Al R LXII LXVI LIX LXIII LXVII H_2O LX LXIV LXVIII LXI LXIX LXV

дующим внутримолекулярным гидроалюминированием. Термическая изомеризация алюмогетероциклов приводит к АОС LXVI —LXIX, гидролиз которых дает изомерные алканы. Механизм изомеризации пока что не выяснен.

Исследовано довольно ограниченное количество циклических диенов. Гидроалюминирование 1-аллилциклогексена с помощью ДИБАГ при 78° С идет селективно, давая АОС LXX. Продолжительное нагревание при 100° С дает с небольшим выходом диалюмопроизводные, о чем можно судить по образованию при гидролизе пропилциклогексана [136].

ДИБАГ al LXX

($R = i\text{-}C_4H_9$).

Димеры пиперилена LXXI, LXXII при нагревании с ДИБАГ образуют с количественным выходом смеси АОС, которые более чем на 90% состоят из соединений LXXIII и LXXIV, являющихся продуктами присоединения к двойной связи в боковой цепи. Сдвиг двойной связи в α-положениие с образованием АОС LXXV, LXXVI проходит в незначительной степени [67, 137, 139]. Высокая активность норборненовой двойной связи была продемонстрирована в опытах по гидроалюминированию винилнорборнена и этилиденнорборнена. Реакция первого с ДИБАГ протекает при 80—100° С, давая через 3 час. смесь АОС LXXVII, LXXVIII, строение которых ясно из данных гидролиза. Этилиденнорборнен (LXXIX) при 60° С количественно дает АОС LXXX. В более жестких условиях был получен продукт присоединения по обеим связям LXXXI, о чем можно судить по образованию этилнорборнана [67, 138].

Дициклопентадиен реагирует с ДИБАГ в кипящем бензольном растворе с полным вытеснением изобутилена. При этой реакции образуется АОС LXXXII [140]. В мягких условиях *цис*, *транс*-1,5-циклодекадиен присоединяет ДИБАГ, давая несимметричное АОС LXXXIII [132, 141]. Реакция идет преимущественно за счет *транс*-двойной связи, о чем можно судить по образованию при гидролизе *цис*-циклодецена.

Сопряженные диены и аллены

Взаимодействие гидридов алюминия с бутадиеном и его гомологами следует отнести к числу сложных реакций, исход которых зависит от условий проведения. Строение АОС не всегда поддается точной расшифровке.

Согласно [142], ДЭАГ присоединяется к бутадиену с образованием диалюмобутана (LXXXIV). Однако более поздние материалы, опубликованные Захаркиным с сотр. [143, 144], показывают, что реакция идет гораздо сложнее. Так, в работе [143] было показано, что гидрид алюминия образует с бутадиеном АОС, гидролиз которого привел к бутану в качестве единственного продукта. Этот факт дает основание приписать АОС полимерное строение типа

$$>Al-\left[\begin{matrix}-(CH_2)_4\diagdown \\ \quad\quad\quad\quad Al-(CH_2)_4-Al \\ -(CH_2)_4\diagup\end{matrix}\right]_n\begin{matrix}-(CH_2)_4-Al< \\ -(CH_2)_4-Al<\end{matrix}$$

Реакция $LiAlH_4$ с бутадиеном дает аморфное АОС, после гидролиза которого были получены бутан, 1-бутен, *цис*-2-бутен и *транс*-2-бутен в соотношении 48 : 38 : 8,5 : 5,3. Более обстоятельно было исследовано взаимодействие ДИБАГ с бутадиеном. Авторы [144] считают, что реакция начинается с 1,2-присоединения гидрида, затем присоединяется вторая молекула ДИБАГ, после чего следует термическое отщепление ТИБА с циклизацией в циклоалан LXXXV. Последний в условиях реакции превращается в полимерное АОС, строение которого представлено в обобщенной форме LXXXVI. В подтверждение циклической природы АОС при окислении был получен 1,4-бутандиол.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + R_2AlH \longrightarrow R_2Al-CH_2CH_2CH=CH_2 \longrightarrow R_2Al-(CH_2)_4-AlR_2 \ \text{(LXXXIV)}$$

$$\left[\text{цикло-}(CH_2)_4AlR\right]_n \ \text{(LXXXVI)} \longleftarrow \text{цикло-}(CH_2)_4AlR \ \text{(LXXXV)} \longleftarrow \text{LXXXIV}$$

$(R=C_2H_5,\ i\text{-}C_4H_9)$.

Аналогично протекает реакция ДИБАГ с изопреном. Авторам работы [144] удалось выделить перегонкой в глубоком вакууме продукт присоединения двух молей гидрида к диену. Образование при гидролизе изобутана и 2-метилбутана в соотношении 4 : 1 однозначно указывает на структуру LXXXVII. Диалюмоалкан при нагревании в вакууме до 110—115° С выделяет один моль ТИБА и превращается в алюмогетероцикл LXXXVIII, который при гидролизе выделяет эквимольные количества изобутана и 2-метилбутана, а после окисления дает 2-метил-1,4-бутандиол.

Циглер с сотр. [145], исследовавший так называемый изопренилалюминий, получаемый в промышленном масштабе фирмой «Texas Alkyls», согласны с точкой зрения советских исследователей об образовании алюмогетероциклического фрагмента. Неперегоняющиеся полимерные АОС авторы [145] представляют в виде довольно сложной структуры LXXXIX.

Строение C_{10}-радикала авторы не установили. «Изопренилалюминий» предлагается в качестве компонента высокоактивных катализаторов полимеризации этилена.

ДИБАГ → R_2Al—...—AlR_2 → ...Al—R + ТИБА,

LXXXVII LXXXVIII

...Al—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—Al(R)$C_{10}H_{20}$ ($R=i-C_4H_9$).

LXXXIX

Изопрен вступает в реакцию с алюминием и водородом, давая АОС, названное авторами работ [146, 147] изопентенилалюминием. Структура соединения не была установлена.

При взаимодействии пиперилена с эквимольным количеством ДИБАГ образуется АОС, гидролиз которого приводит почти исключительно к пентану. При соотношении ДИБАГ : пиперилен — 1 : 2,5 после гидролиза АОС были получены пентан, *транс*- и *цис*-2-пентен в соотношении (63—66) : (25—30) : (7—8). В присутствии 8-кратного избытка пиперилена идет преимущественно моноприсоединение, поскольку продукты гидролиза АОС на 87% состоят из 2-пентенов. Предлагается следующая схема реакций [144]:

ДИБАГ → ...—AlR_2 —ДИБАГ, $-R_3Al$→ ...—AlRH →

→ (цикл Al—R) —O_2; H_2O→ HO—...—OH ($R=i-C_4H_9$).

Эйш и Хаск [97, 148] исследовали гидроалюминирование 1,1-дифенил-1,3-бутадиена и нашли, что продукт присоединения одного моля ДИБАГ при 90° С представляет собой смесь АОС XC, XCI в соотношении 60 : 40, при дейтеролизе которых были получены *транс*-1-дейтеро-1,1-дифенил-2-бутен XCII и 4-дейтеро-1,1-дифенил-1-бутен XCIII. Соотношение XC : : XCI кинетически контролируемо, поскольку при 110° С оно равно 55 : : 45, достигая при 145° С термодинамически устойчивого значения, равного 24 : 76. Авторы [97, 148] считают, что гидроалюминирование протекает только с участием винильной группы с образованием π-комплексов XCIV, XCV, превращающихся далее в АОС XCI и XCVI. Последнее в условиях реакции претерпевает аллильную перегруппировку, давая 1-алюмо-1,1-дифенил-2-бутен (XC). Тот факт, что АОС XC образуется в результате перегруппировки XCVI, а не через π-комплекс XCVII, был доказан при изучении ПМР-спектров реакционной смеси в ходе реакции гидроалюминирования.

$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2\ (\text{XCIV}; \pi\text{-комплекс с } AlHR_2) + (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2\ (\text{XCV}; \pi\text{-комплекс с } AlR_2H)$$

$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2D \xleftarrow{D_2O} (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}AlR_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH(AlR_2){-}CH_3$$

XCIII — XCI — XCVI

$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2\ (\pi\text{-комплекс с } AlR_2H)\ \text{XCVII} \xrightarrow{\times} (C_6H_5)_2C(AlR_2){-}CH{=}CH{-}CH_3\ \text{XC}$$

$$\text{XC} \xrightarrow{D_2O} (C_6H_5)CD{-}CH{=}CH{-}CH_3\ \text{XCII}$$

Гидроалюминирование алленов исследовано очень мало. Согласно [149], аллен реагирует с AlH_3, ДЭАГ и $LiAlH_4$, давая АОС, при гидролизе которого был получен 4-метил-1-пентен. Этот факт указывает на сложность реакции, включающей две стадии: гидроалюминирование аллена и межмолекулярное карбалюминирование. Продуктом реакции является диалюмопроизводное. Необходимо отметить, что аллильное производное алюминия $(C_2H_5)_2AlC_3H_5$ было получено при взаимодействии аллилмагнийхлорида с ДЭАХ. Это соединение устойчиво при температуре ниже —40° С. Диметилметаллилалюминий (XCVIII) был впервые получен в виде кристаллического димера взаимодействием триметаллилбора с ТМА [150].

$$\text{аллен} \xrightarrow{\text{alH}} \text{аллил–al} \xrightarrow{\text{аллил–al}} \text{диалюмопроизводное (al, al)} \xrightarrow{H_2O} \text{4-метил-1-пентен}$$

$$(\text{металлил})_3B \xrightarrow{\text{ТМА}} [(\text{металлил})Al(CH_3)(\mu\text{-}CH_3)]_2\ \text{XCVIII}$$

Реакция 1,1-дифенилаллена с ДИБАГ в гептановом растворе сопровождается процессами димеризации и полимеризации, которые удается свести к минимуму добавлением эквимольного количества триэтиламина или применением в качестве растворителя диэтилового эфира [97, 148]. На основании данных ПМР-спектроскопии авторы указанных работ пришли к выводу, что гидроалюминирование начинается с образования π-комплекса XCIX, который является предшественником АОС С. Аллильная перегруппировка протекает очень легко, давая 3-алюмо-3,3-дифенилпропен (CI). Именно наличием указанных АОС может быть объяснено обнаружение в числе продуктов дейтеролиза только 1,1-дефинил- и 3,3-дифенил-3-дейтеропропена.

$$(C_6H_5)_2C{=}C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} (C_6H_5)_2C{=}C{=}CH_2 \cdot HAlR_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2{-}AlR_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_2C(AlR_2){-}CH{=}CH_2$$

XCIX, C, CI

$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2{-}AlR_2 \xrightarrow{D_2O} (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2D$$

$$(C_6H_5)_2C(AlR_2){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{D_2O} (C_6H_5)_2CD{-}CH{=}CH_2$$

Из циклических 1,3-диенов изучен только циклопентадиен, гидроалюминирование которого проходит сложно. Согласно [151], нагревание циклопентадиена с ДИБАГ приводит сначала к образованию димера, который затем присоединяет гидрид по норборненовой связи. Если опыт проводить таким образом, чтобы газообразный диен барботировал через ТИБА, нагретый до 170° С, то удается получить АОС CII, являющееся продуктом металлирования. Гидролиз неперегоняемого остатка привел к получению смеси углеводородов, среди которых были идентифицированы циклопентан и изобутан,— факт, указывающий на протекание гидроалюминирования обеих двойных связей.

Циклопентадиен —(ДИБАГ)→ дициклопентадиен → al-производное; —(ТИБА)→ циклопентадиенил-al (CII) + 1,3-ди-al-циклопентан

Триены и полиены

Более высокая реакционная способность винильной группы и дизамещенной двойной связи по сравнению с сопряженными двойными связями была использована для синтеза ненасыщенных линейных АОС. Так, линейные димеры бутадиена 3-метил-1,4,6-гептатриен и 1,3,7-октатриен количественно реагируют с ДИБАГ в толуольном растворе при 100° С с полным вытеснением изобутилена. Продуктами реакции являются АОС CIII, CIV, строение которых подтверждается окислением в первичные спирты и далее в альдегиды [67, 152, 153].

3-метил-1,4,6-гептатриен —(ДИБАГ)→ CIII (…CH₂CH₂al) —(O_2)→ …CH₂OH —(CrO_3)→ …CHO

1,3,7-октатриен —(ДИБАГ)→ CIV (…CH₂CH₂al) —(O_2)→ …CH₂OH —(CrO_3)→ …CHO

Линейный димер пиперилена 4-метил-2,5,7-нонатриен в указанных условиях реагирует с гидридным сдвигом, давая АОС CV с первичным радикалом, структура которого следует из окисления в спирт и далее в альдегид. Не менее гладко протекает реакция ДИБАГ с линейными

тримерами бутадиена и пиперилена. Так из 1,3,8,11-додекатетраена, 3-метил-1,4,8,10-ундекатетраена и 4-метил-1,5,9,11-тетрадекатетраена были получены АОС CVI—CVIII. Тетрамер бутадиена 1,4,8,13,15-гексадекапентаен превращается в АОС CIX с тремя тетраеновыми радикалами [152].

ДИБАГ → al → O_2 → OH →

CV

→ C(=O)H

ДИБАГ → al → O_2 →

CVI

→ OH

ДИБАГ → al

CVII

ДИБАГ → al

CVIII

ДИБАГ → al

CIX

Обращает на себя внимание отсутствие побочных реакций, что позволяет легко получать полиеновые АОС, которые могут быть использованы для синтеза труднодоступных соединений. Гидроалюминирование циклических триенов исследовано всего на трех примерах. Согласно данным Захаркина с сотр. [154], диметилфульвен при 75° С быстро присоединяет один моль ДИБАГ. Структура образующегося при этом АОС CX была доказана дейтеролизом до 1-изопропил-1-дейтеро-2,4-циклопентадиена.

ДИБАГ → al → D_2O → D

CX

При исследовании реакции *транс*, *транс*, *цис*- и *транс*, *транс*, *транс*-1,5,9-циклододекатриенов с ДИБАГ было установлено, что при 120° С происходит количественное выделение изобутилена. Образующиеся при этом АОС имеют состав $C_{12}H_{21}Al$. Полученное из *транс*, *транс*, *транс*-триена АОС при разложении с помощью трет. бутанола дает трицикло[6,4,0,$0^{2,6}$]додекан (CXI), бицикло[7,3,0]додекан (CXII) и 7-пропилбицикло[4,3,0]нонан (CXIII). Трициклическая природа CXI была доказана изомеризацией его в 1,3-диметиладамантан, а также дегидрированием в частично ароматизированный углеводород. Окисление АОС привело к получению трицикло[6,4,0,$0^{2,6}$]додекан-4-ола с выходом более

75%. Таким образом, разложение АОС при гидролизе и окислении протекает с перегруппировкой и образованием соединений с трициклическим и бициклическим скелетами. Поскольку в ИК- и ПМР-спектрах обсуждаемого АОС не обнаруживаются двойные связи, а также отсутствуют связи Al—H, то представляется возможным предложить для него структуру пергидро-9*b*-алюмофеноленa (CXIV).

Иначе ведет себя при окислении АОС из *транс*,*транс*,*транс*-триена. Наряду с трицикланолом был получен с выходом 30% 1,5,9-циклододекантриол. Образование последнего позволяет предположить, что АОС является смесью, содержащей CXIV и CXV. Соединение полимерного типа CXV при окислении дает только триол без скелетной перегруппировки. Указанные превращения можно представить в виде схемы [67, 152, 155].

ТИБА; ROH, H_2O; CXIV; CXI; CXII; CXIII; O_2; OH; $AlCl_3$; Se

ТИБА; al; CXV; + CXIV $\xrightarrow{O_2}$; HO; OH

КАРБАЛЮМИНИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

Моноолефины

Подавляющее большинство моноолефинов реагирует с триалкилатами алюминия по простой схеме присоединения фрагмента al—C с образованием нового АОС. При повышенных температурах нередко протекает реакция дегидроалюминирования с отщеплением фрагмента al—H, приводящая к алкилированному олефину.

$$\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ & C{=}C & \\ H\diagup & & \diagdown H \end{matrix} + al{-}CR_3 \longrightarrow \begin{matrix} CR_3 & al \\ | & | \\ -C{-}{-}{-} & C- \\ H\diagup & \diagdown H \end{matrix} \xrightarrow{-alH} \begin{matrix} CR_3 & & \\ \diagdown & & \diagup \\ & C{=}C & \\ \diagup & & \diagdown H \end{matrix}.$$

Особое место занимает этилен, который практически со всеми алюминийтриалкилами вступает в реакцию роста цепи.

$$nCH_2{=}CH_2 \xrightarrow{alR} R{-}(CH_2{-}CH_2)_n al.$$

Однако и для него описаны случаи, когда роста цепи не происходит. Согласно [156], три(трет.бутил)алюминий реагирует с этиленом уже при 20° С. Реакция полностью проходит при 100° С и позволяет количественно получить три (3,3-диметилбутил)алюминий. Эфират триизопропилалюминия присоединяет 3 моля этилена, превращаясь в три(3-метилбутил)алюминий. Реакцию проводят при 110° С и 70 *атм* [156].

$$CH_2{=}CH_2 + (CH_3)_3{-}C{-}al \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}al.$$

Реакция роста цепи, открытая Циглером с сотр. [4, 115, 157—159], послужила объектом тщательного исследования, поскольку она представляет собой исключительно удобный и перспективный путь синтеза таких важных веществ, как высшие триалкилаты алюминия, высшие спирты линейного строения, высшие α-олефины и нормальные парафины, исходя из этилена и алюминия.

Как указывает Циглер с сотр. [115], реакция роста лучше всего протекает между ТЭА и этиленом при 90—120° С и давлении этилена не ниже 80 *атм*. Реакция не идет, если вместо ТЭА использовать такие несимметричные АОС, как $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$, $C_2H_5Al(OC_2H_5)_2$, $Na[Al(C_2H_5)_4]$ и $Na[Al(C_2H_5)_3F]$. Авторы отмечают, что при 100° С и 90 *атм* для превращения 1 моля ТЭА в 1 моль тригексилалюминия требуется время порядка 6 час. Повышение температуры и давления может проводиться до определенных пределов, выше которых реакция может стать неуправляемой, приобретая характер взрыва. Согласно [115], предельными условиями для взрыва при опытах в лабораторных автоклавах являются 125° С и давление 125 *атм*.

Меняйло с сотр. [160—161] детально исследовал реакцию ТЭА с этиленом на опытной установке, представляющей собой автоклав с мешалкой емкостью 100 *л* [160, 161]. В результате были получены данные, позволяющие количественно оценить влияние давления и температуры на соотношение реакции роста цепи *а* и вытеснения α-олефинов *б*.

$$nCH_2{=}CH_2 + C_2H_5{-}al \xrightarrow{a} C_2H_5{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}al,$$

$$CH_2{=}CH_2 + C_2H_5{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}al \xrightarrow{б}$$
$$\longrightarrow C_2H_5{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH{=}CH_2 + C_2H_5{-}al.$$

С повышением температуры скорость поглощения этилена раствором ТЭА в н.гептане или бензине увеличивается весьма заметно. Одновременно растет удельный вес реакции вытеснения. Авторы нашли следующие соотношения между реакциями *а* и *б* в зависимости от температуры (давление этилена 100 *атм*): 100° С — 70 : 1, 110 — 56 : 1, 120 — 6,3 : 1, 130° С — 4,7 : 1. Таким образом, при температурах порядка 120—130° С реакционная смесь будет содержать наряду с триалкилаланами значительное количество α-олефинов. При оптимальной температуре 110° С отношения реакций присоединения и вытеснения в зависимости от давления выражаются следующими цифрами: 110 *атм* — 75 : 1, 80 — 90 : 1, 60 *атм* — 60 : 1.

Следовательно, скорость реакции вытеснения не очень сильно зависит от давления. Оптимальными условиями для синтеза алюминийтриалкилов из ТЭА и этилена являются: температура 110° С и давление этилена

Таблица 6

Распределение триалкилаланов по длине цепи (ТЭА : этилен = 1 : 18, 110° С, 100 *атм*) [160]

Длина углеродной цепи	Количество, %		Длина углеродной цепи	Количество, %	
	теоретическое	экспериментальное		теоретическое	экспериментальное
2	0,2	1,4	14	16,0	17,0
4	1,5	2,3	16	13,5	11,0
6	4,5	5,6	18	10,0	6,0
8	8,5	10,0	20	6,5	3,1
10	13,5	15,0	22	9,0	2,5
12	16,0	17,6			

100 *атм*. В этих условиях продукты реакции состоят на 92—93% из первичных алюминийтриалкилов, содержащих 2—24 атомов углерода в цепи, и α-олефинов с примесью олефинов с метиленовыми группами. Последние образуются в незначительном количестве вследствие протекания реакции димеризации α-олефинов, рассматриваемой ниже подробно.

$$RCH{=}CH_2 + R_1CH{=}CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_1CH_2{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2.$$

Вопрос о распределении триалкилаланов по молекулярной массе (длине цепи радикалов) был предметом специальных исследований.

Как показал Весслау [162], это распределение может быть рассчитано теоретически. Данные, приводимые в табл. 6, позволяют судить о близости теоретически рассчитанных данных к экспериментально найденным [160]. На скорость поглощения этилена оказывает влияние концентрация раствора ТЭА. При разбавлении раствора скорость присоединения этилена увеличивается, что связывается с диссоциацией димерной формы ТЭА на мономерные молекулы, которые и вступают в реакцию [115]. Однако опытные данные позволяют утверждать, что применение разбавленных растворов нецелесообразно, поскольку увеличение скорости присоединения в полной мере не компенсирует неудобства и затраты, связанные с увеличением объема аппаратуры. На практике рекомендуется применять 25% растворы ТЭА [160].

Вопросы, связанные с получением высших спиртов из этилена и ТЭА, технологическое оформление процесса «альфол» довольно обстоятельно рассмотрены в недавно вышедшей книге [163] и поэтому здесь не обсуждаются.

Как уже упоминалось выше, реакцию роста цепи не удается провести с алкилалюминийхлоридами, например $(C_2H_5)_2AlCl$. Циглер и Кроль [164] показали, что реакционная способность соединений типа R_2AlX резко возрастает при добавлении триалкилатов алюминия. В частности, ДЭАХ присоединяет этилен, при условии предварительного введения ТЭА. Аналогичное активирующее воздействие оказывает ТЭА при про-

ведении реакции с диэтилалюминийдиэтиламидом $[(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2]$ [164].

Для получения высших жирных спиртов методом достройки (роста) цепи представляется перспективным использовать ДЭАХ, поскольку это АОС весьма легко получается из доступных продуктов: алюминия и хлористого этила. Однако реализации этого пути препятствовало отсутствие достаточно активного катализатора. Выход был найден в одном из патентов [165], где предлагается катализировать реакцию присоединения этилена к ДЭАХ соединениями четырехвалентного титана. Согласно данным советских авторов [166], главным преимуществом метода синтеза спиртов через ДЭАХ является возможность присоединения этилена при давлении не более 10 *атм* и температуре порядка 60° С. Реакция протекает согласно уравнению.

$$CH_2{=}CH_2 + (C_2H_5)_2AlCl \xrightarrow{TiCl_4} \begin{matrix} C_2H_5{-}(CH_2{-}CH_2)_n \diagdown \\ \quad AlCl \\ C_2H_5{-}(CH_2{-}CH_2)_m \diagup \end{matrix} \xrightarrow{O_2}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}O \diagdown \\ \quad Al{-}Cl \\ C_2H_5{-}(CH_2{-}CH_2)_m{-}O \diagup \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} C_2H_5{-}(CH_2{-}CH_2)_nOH +$$

$$+ C_2H_5(CH_2{-}CH_2)_mOH.$$

В указанных выше условиях состав спиртов был следующим (в %): C_4 3,6; C_6 9,8; C_8 14,7; C_{10} 16,6; C_{12} 16,2; C_{14} 14,4; C_{16} 11,2; C_{18} 8,4; C_{20} 5,1. Сравнивая эти данные с данными, приводимыми в табл. 6, можно видеть, что распределение по длине цепи в опытах с ДЭАХ близки к таковому для ТЭА.

Для проведения реакции роста цепи с помощью этилена, вероятно, не существует особых ограничений со стороны структуры триалкилалана. Так, согласно [115], тридецилалюминий при 60 *атм* и 98° С поглощает 1,4 моль в час этилена на 1 моль АОС при соотношении реакций роста и вытеснения, равном 30 : 1. Взаимодействие протекает по следующей схеме:

$$n(CH_2{=}CH_2) + C_{10}H_{21}{-}al \longrightarrow C_{10}H_{21}{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}al + C_2H_5{-}al +$$
$$+ C_8H_{17}CH{=}CH_2 + C_{10}H_{21}{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}CH{=}CH_2.$$

В ряду алюминийтриалкилов исключение составляет ТМА, который с этиленом не реагирует при 110° С и давлении 1—100 *атм* [115]. Однако, согласно данным Эггера и Кокса [167], реакция идет в газовой фазе в интервале температур 172—276° С при соотношении ТМА : этилен = = (7 — 50) : 1. В числе продуктов были идентифицированы пропилен, этилдиметилалюминий, 1-бутен и 1-пентен, что указывает на протекание следующих реакций:

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}al \longrightarrow C_3H_7{-}al,$$
$$C_3H_7{-}al \longrightarrow alH + C_3H_6,$$
$$CH_2{=}CH_2 + alH \longrightarrow al{-}C_2H_5,$$
$$2CH_2{=}CH_2 + al{-}C_2H_5 \longrightarrow al{-}C_2H_5 + C_2H_5{-}CH{=}CH_2,$$
$$2CH_2{=}CH_2 + al{-}C_3H_7 \longrightarrow al{-}C_2H_5 + C_3H_7{-}CH{=}CH_2.$$

При работе с триалкилаланами, имеющими радикалы с нечетным числом атомов углерода, необходимо учитывать возможность образования не только ожидаемых высших АОС с заместителями, имеющими нечетное число атомов, но и АОС с четным числом атомов углерода в образующейся цепи. Это обстоятельство объясняется реакцией вытеснения, приводящей к высшим α-олефинам и ТЭА, который и является инициатором построения четных цепей. Сказанное можно пояснить схемой реакции достройки цепи ТПА

$$nCH_2{=}CH_2 + C_3H_7{-}al \longrightarrow C_3H_7(CH_2{-}CH_2)_n{-}al \xrightarrow{CH_2=CH_2}$$

$$\longrightarrow C_3H_7(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{=}CH_2 + C_2H_5{-}al,$$

$$mCH_2{=}CH_2 + C_2H_5{-}al \longrightarrow C_2H_5(CH_2{-}CH_2)_m{-}al.$$

Возможность применения реакции роста цепи с АОС более сложного строения показана Наметкиным с сотр. [168] на следующем примере:

$$C_6H_9{-}CH_2{-}CH_2{-}al \xrightarrow{CH_2=CH_2} C_6H_9{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}al \qquad (n \sim 20).$$

Согласно патентным данным [169], три(гидродициклопентадиенил)алюминий (LXXXII) при 90° С и 105 *атм* поглощает этилен. Раекция протекает сложно, поскольку в числе продуктов гидролиза были обнаружены продукты роста цепи и вытеснения.

$$\text{LXXXII} \xrightarrow{CH_2=CH_2} \ldots + \ldots + \ldots{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}C_2H_5$$

LXXXII

Таким образом, реакция роста цепи является весьма удобным способом получения АОС сложного строения, на основе которых с помощью реакций функционализации можно синтезировать различные ценные вещества. Обращает на себя внимание малая изученность реакции, ограничивающаяся, в сущности, только синтезом АОС с нормальными цепями. Перспективность реакции не вызывает сомнения. Ее недостатком является трудность регулирования длины цепи. Однако, вероятно, это можно сделать подбором соответствующих катализаторов и условий, В этом отношении весьма обнадеживающим выглядит опыт, описанный в работе [122], авторам которой удалось получить с высоким выходом продукт моноприсоединения CXVI в реакции между тринорборнилалюминием и этиленом при 75° С и давлении 70 *атм*. Во всяком случае, выход соединения CXVII был почти в четыре раза ниже.

$$C_7H_{11}{-}al \xrightarrow{CH_2=CH_2} C_7H_{11}{-}CH_2{-}CH_2{-}al + C_7H_{11}{-}(CH_2{-}CH_2)_2{-}al$$

CXVI CXVII

Способность вступать в реакцию роста цепи проявляет только этилен. Начиная с пропилена, все олефины взаимодействуют с триалкилаланами

алюминия в эквимольных соотношениях. Как сообщает Эггер [100], пропилен реагирует с мономерным ТМА при 170—270° С согласно следующим уравнениям:

$$(CH_3)_3Al \xrightarrow{C_3H_6} (CH_3)_2AlCH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow[-i\text{-}C_4H_8]{} (CH_3)_2AlH \xrightarrow{C_3H_6}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2AlC_3H_7 \xrightarrow{C_3H_6} CH_3Al\begin{cases} C_3H_7 \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{cases} \xrightarrow[-i\text{-}C_4H_8]{} CH_3Al\begin{cases} C_3H_7 \\ H \end{cases} \xrightarrow{C_3H_6} CH_3Al(C_3H_7)_2$$

Автор приводит параметры активации реакции пропилена с ТМА: $\lg A = 6{,}08 \pm 0{,}18$ *л/моль·сек*; $E_{\text{акт}} = 20{,}35 \pm 0{,}44$ *ккал/моль*.

Изобутилен реагирует с ТМА в очень жестких условиях (200° С, 34 час.) по схеме карбалюминирования, давая тринеопентилалюминий [170]. Эта реакция была использована для синтеза труднодоступных соединений неопентилового спирта и неопентилбромида [171].

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3{-}al \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}al \xrightarrow{O_2} (CH_3)_3C{-}CH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2Br.$$

Присоединение ТЭА к α-олефинам исследовано в работах [172, 173]. Было показано, что реакция протекает с соответствии со следующими уравнениями:

$$RCH{=}CH_2 + Al(C_2H_5)_3 \xrightarrow{a} R\underset{}{\overset{C_2H_5}{C}}HCH_2Al(C_2H_5)_2 \xrightarrow[-\text{ДЭАГ}]{б} R\overset{C_2H_5}{C}{=}CH_2$$

$$RCH{=}CH_2 + Al(C_2H_5)_3 \xrightarrow[\text{ДЭАГ}]{в} RCH_2CH_2Al(C_2H_5)_2 \xrightarrow{г\ RCH{=}CH_2} R\overset{CH_2CH_2R}{C}HCH_2Al(C_2H_5)_2$$

Стадиями, определяющими появление главных продуктов реакции, являются карбалюминирование (*а*) и дегидроалюминирование (*б*). Реакции *в* и *г*, приводящие к димерному продукту, протекают в малой степени. С целью установления влияния структурных факторов на скорость карбалюминирования были получены кинетические данные для присоединения ТЭА к изомерным C_6-олефинам: 1-гексену, 4-метил-1-пентену, 3-метил-1-пентену, 2-метил-1-пентену, 2-метил-2-пентену и 3,3-диметил-1-бутену. Скорости присоединения ТЭА к 2-метил-1-пентену и 2-метил-2-пентену измерить не удалось из-за очень низкой реакционной способности этих олефинов в реакции карбалюминирования. Присоединение ТЭА к 3,3-диметил-1-бутену протекает очень медленно, причиной чего являются стерические факторы. Наличие трет.бутильной группировки затрудняет подход фрагмента $C_2H_5{-}al$ к двойной связи. Влияние строения олефина на реакционную способность в реакции с ТЭА видно из данных, приводимых в табл 7.

Таблица 7

Энергия активации для реакции карбалюминирования олефинов ТЭА

Олефин	E_a, *кдж·моль*$^{-1}$	Литература	Олефин	E_a, *кдж·моль*$^{-1}$	Литература
Пропилен	50,6	[174]	3-Метил-1-пентен	66	[172]
1-Бутен	54,8	[174]	4-Метил-1-пентен	60	[172]
1-Пентен	63,1	[174]	3,3-Диметил-1-бутен	94,7	[172]
1-Гексен	62,3	[174]	2-Метил-1-гептен	95,0	[173]
1-Октен	65,5	[172]	Циклогексен	63,3	[172]
	68,5	[175]	Стирол	66,7	[173]

Следует отметить, что авторы указанных в таблице работ не во всех случаях идентифицировали продукты реакции. Количественные характеристики реакции карбалюминирования были получены из дилатометрических данных.

Влияние разветвленности радикала триалкилалана на региоселективность карбалюминирования было исследовано Лемкулем с сотр. [176], показавшими, что тритрет.бутилалюминий присоединяется к 1-октену при 60—80° С в течение 65 час. Продуктами реакции являются АОС CXVIII и олефины CXIX, CXX, образовавшиеся в результате реакции дегидроалюминирования.

$$C_6H_{13}CH{=}CH_2 + (CH_3)_3C{-}al \longrightarrow \underset{\text{CXVIII}}{C_6H_1\ CHCH_2C(CH_3)_3} \xrightarrow[-alH]{}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{CXIX}}{C_5H_{11}CH{=}CHCH_2C(CH_3)_3} + \underset{\text{CXX}}{C_6H_{13}CH{=}CHC(CH_3)_3}.$$

Реакция триизопропилалюминия с 1-октеном осложняется изомеризацией исходного АОС, в результате чего значительная часть продуктов реакции является следствием взаимодействия 1-октена с ТПА.

$$C_6H_{13}CH{=}CH_2 + (CH_3)_2CH{-}al \longrightarrow C_6H_{13}\underset{\underset{al}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$$

$$\downarrow$$

$$C_5H_{11}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2 + C_6H_{13}CH{=}CH{-}CH(CH_3)_2$$

$$(CH_3)_2CH{-}al \xrightarrow[-alH]{} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{alH} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}al$$

$$C_6H_{13}{-}CH{=}CH_2 + C_3H_7{-}al \longrightarrow C_6H_{13}{-}\underset{\underset{al}{|}}{CH}{-}CH_2{-}C_3H_7$$

$$\downarrow$$

$$C_5H_{11}CH{=}CH{-}CH_2{-}C_3H_7 + C_6H_{13}CH{=}CH{-}C_3H_7$$

Высокой реакционной способностью в реакции карбалюминирования отличается двойная связь производных бицикло[2,2,1]гептена. Так, норборнен присоединяет ТЭА в бензольном растворе при 20° С, давая с выходом 49% АОС CXXI, гидролизующееся в *экзо*-этилнорборнан. Присоединение ТИБА протекает при 80° С в течение трех часов и приводит к АОС CXXI и далее к *экзо*-изобутилнорборнану [122]. Эти данные свидетельствуют о стереоспецифичности реакции карбалюминирования, проходящей как атака с *экзо*-стороны. Интересно отметить, что АОС CXXI ($R = C_2H_5$) было получено с выходом 5% при гидроалюминировании норборнена ДЭАГ [122].

CXXI

($R = C_2H_5$; i-C_4H_9).

Совершенно аналогично идет реакция дициклопентадиена с ТЭА, приводящая к АОС CXXII, CXXIII, гидролизующимся в соответствующие углеводороды [122].

CXXII CXXIII

Реакция норборнена с тринорборнилалюминием протекает весьма гладко, давая АОС CXXIV, стереохимия которого не была установлена [177].

CXXIV

Арилирование олефинов легко протекает под действием ТФА [178—180]. Реакция 1-октена с ТФА идет несколько неожиданно с образованием АОС CXXV, дающего при гидролизе 2-фенилоктан, а также 2-фенил-1-октен. Авторы работы [178] склонны объяснить обратное по сравнению с триалкилатами направление присоединения ТФА электронными факторами. Характерно, что реакция 1,1-дифенилэтилена с ТФА протекает нормально, давая в основном АОС, после гидролиза которого был получен 1,1,2-трифенилэтан.

$$C_6H_{13}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ТФА}} \underset{\text{CXXV}}{C_6H_{13}CHRCH_2{-}al} \xrightarrow[-alH]{} C_6H_{13}CR{=}CH_2,$$

$$(C_6H_5)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ТФА}} (C_6H_5)_2\underset{\substack{|\\ al}}{C}CH_2R \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2CHCH_2R. \qquad (R = C_6H_5).$$

Различие реакционной способности геометрических изомеров было установлено в опытах по присоединению ТФА к *цис*- и *транс*-3-фенилпропенам [179]. Было показано, что *цис*-изомер является более чем в 2 раза активнее *транс*-изомера. Если оба олефина нагревать с ТФА при 175° С в течение 24 час., то образуется смесь АОС, при гидролизе которой были получены 1,2-дифенилпропан, *транс*-1,2-дифенилпропен и пропилбензол. Эти превращения можно представить в виде следующей схемы:

$$\left.\begin{array}{c} H(C_6H_5)C{=}C(CH_3)H \\ H(C_6H_5)C{=}C(H)CH_3 \end{array}\right] \xrightarrow{C_6H_5al} al(C_6H_5)CH{-}CH(CH_3)C_6H_5$$

$$al(C_6H_5)CH{-}CH(CH_3)C_6H_5 \xrightarrow{-alH} H(C_6H_5)C{=}C(C_6H_5)CH_3$$

$$al(C_6H_5)CH{-}CH(CH_3)C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH_2CH(CH_3)C_6H_5$$

$$\xrightarrow{alH} C_6H_5CH(al)CH_2CH_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH_2CH_2CH_3$$

цис-Стильбен при продолжительном нагревании с ТФА до 175° С превращается в смесь равных количеств *цис*- и *транс*-изомеров. Реакция карбалюминирования в небольшой степени идет при 200° С. В этих условиях образуется смесь, после гидролиза которой были получены 1,1,2-трифенилэтан, 1,1,2-трифенилэтилен в количествах соответственно 5 и 3%. Основной реакцией является изомеризация в *транс*-стильбен, на долю которого приходится более 85% от смеси продуктов. В свете этих данных вряд ли удивительно, что *транс*-стильбен остается неизменным после нагревания с ТФА в течение 48 час. при 200° С. При 175° С *цис*-1-фенил-2-*п*-толилэтилен через 19 час. превращается в смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 40 : 60. *Транс*-изомер остается без изменения после нагревания с ТФА при 175° С в течение 48 час.

Таким образом, *цис*-изомеры обладают более высокой реакционной способностью. Изомеризацию *цис*-стильбенов в *транс*-изомеры авторы [179] объясняют следующим образом. *цис*-Стильбены металлируются ТФА с образованием непредельных АОС типа CXXVI, которые претерпевают термическую изомеризацию.

Полную схему реакции стильбенов с ТФА можно представить реакциями, приведенными на стр. 44.

Необычно протекает реакция 3,3,3-трифенилпропена с ТФА. Не реагируя при 190° С, этот олефин при 225° С дает продукты деструкции, среди которых идентифицированы трифенилметан, *транс*-стильбен и 1,1-дифенилэтилен. 1,1,1,3-Тетрафенилпропан является следствием образования нормального продукта карбалюминирования.

$$\begin{array}{c} R \\ H \end{array}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{array}{c} R \\ H \end{array} \xrightarrow{ТФА} \underset{CXXVI}{\begin{array}{c} R \\ H \end{array}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{array}{c} R \\ al \end{array}} \rightarrow \begin{array}{c} R \\ H \end{array}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{array}{c} al \\ R \end{array}$$

$$\text{CXXVI} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} R \\ H \end{array}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{array}{c} R \\ H \end{array}; \qquad \begin{array}{c} R \\ H \end{array}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{array}{c} al \\ R \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} R \\ H \end{array}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{array}{c} H \\ R \end{array}$$

$$\xrightarrow{ТФА} \begin{array}{c} R \\ al \end{array}\!\!>CH{-}CH<\!\!\begin{array}{c} R \\ C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-alH} \begin{array}{c} R \\ H \end{array}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{array}{c} R \\ C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R \\ al \end{array}\!\!>CH{-}CH<\!\!\begin{array}{c} R \\ C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{H_2O} RCH_2C<\!\!\begin{array}{c} R \\ C_6H_5 \end{array}$$

$(R = C_6H_5,\ p\text{-}CH_3C_6H_4)$.

Поскольку эти интересные превращения не нашли объяснения у авторов работы [179], нам представляется возможным предложить следующую схему:

$$R_3CCH{=}CH_2 \xrightarrow{C_6H_5al} R_3C\overset{al}{\overset{|}{C}}HCH_2C_6H_5$$

$$R_3C\overset{al}{C}HCH_2C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} R_3CCH_2CH_2C_6H_5$$

$$R_3C\overset{al}{C}HCH_2C_6H_5 \xrightarrow{-alH} R_3CCH{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5al} R_3Cal + C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$$

$$R_3Cal \xrightarrow{H_2O} R_3CH$$

$$R_3C\overset{al}{C}HCH_2C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5al} R_3C\underset{al}{C}HCH(C_6H_5)_2 \xrightarrow{-alH} R_3CCH{=}C(C_6H_5)_2$$

$$R_3CCH{=}C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{alH} alCH{=}C(C_6H_5)_2 + R_3CH$$

$$alCH{=}C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} H_2C{=}C(C_6H_5)_2 \qquad (R = C_6H_5).$$

Как видно, ключевой стадией на пути образования продуктов деструкции является разрыв С—С-связи по месту расположения трифенилметильной группировки.

Направление реакции карбалюминирования производных индена зависит от степени алкилирования при C_1. Так, сам инден реагирует с ТФА при 140—150° С с выделением бензола и металлированием по C_1-атому [178].

$$\text{инден} + C_6H_5al \longrightarrow \text{1-al-инден (H, al при } C_1) + C_6H_6.$$

Взаимодействие 1,1-диметилиндена с ТФА складывается из нескольких реакций: карбалюминирования, дегидроалюминирования и гидроалюминирования. Карбалюминирование не является региоселективным, поскольку фенилирование идет как по C_3-, так и по C_2-атомам. Первое направление преобладает (соотношение CXXVII : CXXVIII = 1 : 2), что является следствием стерических факторов.

CXXVII CXXVIII

(R = C_6H_5).

Весьма характерным является нахождение после гидролиза смеси 1,1-диметил-2-фенилиндана, который образуется из АОС CXXVII. Это соединение более устойчиво к отщеплению фрагмента al — H, чем АОС CXXVIII, нацело превращающееся в 3-фенил-1,1-диметилинден в условиях опыта.

Среди циклических олефинов, как и в опытах с ТЭА, наибольшую активность проявляют производные бицикло[2,2,1]гептена. Норборнадиен присоединяет ТФА в растворе кипящего бензола, давая уже через 3 час. смесь продуктов моно- и диприсоединения, соотношение которых меняется в зависимости от соотношения реагентов и продолжительности реакции. Так, согласно [178], выход 2,5-дифенилнорборнана (CXXIX) может быть доведен до 51 % от теорет. Тот факт, что карбалюминирование протекает постадийно, а фенильная группа проявляет определенное ориентирующее действие, был подтвержден опытами по карбалюминированию 5-фенилнорборнена. Реакция последнего с ТФА идет в бензольном растворе при 100° С, давая после 48 час. нагревания с количественным выходом CXXIX. Обращает на себя внимание стереоселективность фенилирования, протекающего как *экзо*-присоединение.

CXXIX

Интересные данные, касающиеся зависимости региоселективности и скорости присоединения ТФА от характера заместителей, были получены при исследовании реакции карбалюминирования ароматических замещенных бензонорборнадиенов [180]. Присоединение ТФА к бензнорборнадиену и его 6-метил-, 6-хлор- и 6-фторпроизводным идет исключительно легко с конверсией олефинов не менее 90%. Нетрудно видеть, что наличие заместителя в бензольном ядре влечет за собой образование двух изомерных АОС CXXX, CXXXI. Соотношение между изомерами было надежно установлено для случаев, где R = CH_3, F. Найдено, что электроотрицательный фтор способствует большему накоплению C_7-изомера (соотношение CXXX : : CXXXI = 70 : 30). Присоединение к метилбензнорборнадиену протекает с образованием почти равных количеств изомеров (CXXX : CXXXI = = 53 : 46). Необходимо подчеркнуть, что присоединение идет с *экзо*-стороны.

C_6H_5al → CXXX + CXXXI (R=H, CH_3, Cl, F).

Высокая реакционная способность производных норборнена контрастирует с довольно низкой активностью двойной связи в циклогексеновом кольце. Например, 1,2-дигидронафталин дает продукт присоединения ТФА CXXXII с выходом всего 25% после нагревания реагентов при 175° С в течение 40 час. Параллельно протекающей реакцией является гидроалюминирование дигидронафталина с образованием АОС CXXXIII, которое после гидролиза дает 1,2,3,4-тетрагидронафталин. Естественно поэтому, что продуктом превращения АОС CXXXII является 3-фенил-1,2-дигидронафталин [179]. Обращает на себя внимание региоспецифичность присоединения.

C_6H_5al → CXXXII → (−alH); alH → CXXXIII → (H_2O)

Димеризация и синтез α-олефинов из этилена

Как уже говорилось ранее, реакция роста цепи, идущая с участием АОС и этилена, сопровождается реакцией вытеснения α-олефинов из образовавшихся высших АОС. Это направление может стать основным, если в реакционную смесь внести катализаторы. Такими катализаторами являются соединения никеля, кобальта и платины [115, 157, 181—184]. Особен-

но активен никель, применяемый обычно в виде ацетилацетоната. При взаимодействии последнего с триалкилаланами происходят следующие реакции [185]:

$$Ni(acac)_2 + (RCH_2—CH_2)_3Al \rightleftarrows RCH_2—CH_2—Niacac + (RCH_2—CH_2)Al—acac,$$

$$RCH_2CH_2Niacac \rightleftarrows RCH{=}CH_2 + HNiacac.$$

Образование олефина в свободном состоянии связано, таким образом, с легкостью отщепления гидрида никеля.

В зависимости от условий опыта из этилена могут быть получены α-олефины с четным количеством атомов углерода, начиная с 1-бутена. Образование 1-бутена из этилена и ТЭА включает ряд стадий.

$$(C_2H_5)_3Al + 3C_2H_4 \xrightarrow{a} (C_2H_5CH_2CH_2)_3Al \xrightarrow{б\ Ni(acac)_2}$$

$$\longrightarrow C_2H_5CH_2CH_2Niacac + (C_2H_5CH_2CH_2)_2Alacac$$

$$\downarrow\uparrow в \qquad\qquad \xrightarrow{г\ C_2H_4}$$

$$C_2H_5CH{=}CH_2 + HNiacac \qquad C_2H_5Niacac$$

Обращает на себя внимание стадия *г*, поскольку именно она регулирует рост цепи, препятствуя синтезу АОС с радикалами более C_4. Сдвиг равновесия осуществляется непрерывным удалением 1-бутена из реакционной смеси [186]. Образование более или менее значительных количеств 2-бутенов объясняется изомеризацией при отщеплении — присоединении гидрида никеля к 1-бутену. Это нежелательное явление может быть сведено к минимуму добавлением к синтезу следов ацетилена или фенилацетилена. Согласно [181], ацетилены дают с никелем катализатор, достаточно активный в реакции вытеснения, но не вызывающий изомеризации по схеме:

$$C_2H_5CH{=}CH_2 + HNiacac \rightleftarrows C_2H_5\underset{\displaystyle Niacac}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$\updownarrow$$

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HNiacac$$

Работами советских авторов было показано, что наиболее высокая селективность димеризации этилена в 1-бутен наблюдается при низкой конверсии этилена. Если конверсия этилена приближается к 20%, то наряду с 1-бутеном образуются заметные количества гексенов и октенов [187, 188]. Согласно данным Далина с сотр. [189], димеризацию этилена в 1-бутен лучше всего проводить на катализаторе, состоящем из ТЭА и пальмитата никеля, взятых в соотношении 100 : 1.

Циглер с сотр. [4, 5, 20, 181] разработали два способа получения высших α-олефинов из этилена и ТЭА. Первый способ одностадиен и предусматривает нагревание до 200° С этилена с ТЭА, его эфиратами или алюмотетраэтиллитием $LiAl(C_2H_5)_4$. Продукты реакции α-олефина с четным числом атомов в цепи разделяются ректификацией с выделением индивидуальных углеводородов или фракций. Реакция включает следующие превращения.

$$(C_2H_5)_3Al \xrightarrow{CH_2=CH_2} Al\begin{cases}(CH_2CH_2)_x—C_2H_5\\(CH_2CH_2)_y—C_2H_5\\(CH_2CH_2)_z—C_2H_5\end{cases} \xrightarrow{CH_2=CH_2}$$

$$\longrightarrow C_2H_5(CH_2CH_2)_{x-1}—CH=CH_2 + C_2H_5(CH_2CH_2)_{y-1}—CH=CH_2 +$$

$$+ C_2H_5(CH_2CH_2)_{z-1}—CH=CH_2 + (C_2H_5)_3Al.$$

Более разработанным является двухстадийный способ, по которому сначала в оптимальных условиях проводят присоединение этилена к ТЭА, а затем вводят высшие АОС в реакцию вытеснения, не прибегая к катализатору [157, 181, 190]. Этот способ применяют для получения α-олефинов вплоть до C_{10}, поскольку они легко могут быть отделены ректификацией от ТЭА. Что касается $C_{10}—C_{20}$-α-олефинов, то их выделение в чистом виде перегонкой затруднено из-за попадания ТЭА. Введение никелевого катализатора ускоряет не только реакцию вытеснения α-олефинов этиленом из высших АОС, но и не в меньшей степени способствует обратной реакции.

$$(C_2H_5)_3Al + RCH=CH_2 \xrightarrow{Ni} (RCH_2—CH_2)_3Al + 3CH_2=CH_2.$$

Выделившийся при этом этилен вступает в реакцию роста цепи. Таким образом, в остатке после ректификации α-олефинов остается небольшое количество неперегоняющихся даже в глубоком вакууме высших АОС.

В последнее время были запатентованы в качестве катализаторов соединения B, Ti, Zr, V, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, As и других элементов [118]. Вместо ТЭА в качестве исходного соединения для проведения реакции роста цепи используют диэтиларилоксиалюминий, например $(C_2H_5)_2AlOC_6H_3(CH_3)_2$ [181] и ДЭАХ. В первом случае реакция роста идет нормально, затем следует стадия вытеснения этиленом. Высокая температура кипения производного арилоксиалюминия обеспечивает возможность четкого отделения α-олефинов, которые практически не содержат примеси соединений алюминия. В работе [181] описан опыт с применением дипропил(3,4-диметилфенокси)алюминия и этилена, в котором получаются α-олефины с четным и нечетным числом атомов углерода в цепи от C_7, до C_{20}.

$$(C_3H_7)_2AlOC_6H_3(CH_3)_2 + 2nC_2H_4 \longrightarrow (CH_3)_2C_6H_3OAl[(C_2H_4)_nC_3H_7]_2$$

$$(CH_3)_2C_6H_3OAl[(C_2H_4)_nC_3H_7]_2 \xrightarrow{C_2H_4} (C_2H_5)_3Al + 2C_3H_7(C_2H_4)_{n-1}CH=CH_2$$

$$(C_2H_5)_3Al \xrightarrow{3nC_2H_4} [C_2H_5(C_2H_4)_n]_3Al$$

Синтез α-олефинов из этилена послужил предметом обстоятельного исследования. Существуют промышленные установки получения α-олефинов, являющихся исходным сырьем для синтеза моющих средств. Детали технологии процесса приводятся, в частности, в патентах [45, 116—120, 191—193]. Кинетика реакции парофазной димеризации этилена в 1-бутен исследована в работе [184], автор которой считает, что димеризация протекает в соответствии со следующей схемой.

$$[(C_2H_5)_3Al]_2 \rightleftarrows 2(C_2H_5)_3Al \xrightarrow{C_2H_4} (C_2H_5)_2AlCH_2CH_2C_2H_5$$

$$(C_2H_5)_2AlCH_2CH_2C_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2AlH + C_2H_5CH=CH_2$$

$$(C_2H_5)_2AlH \xrightarrow{C_2H_4} (C_2H_5)_3Al$$

Димеризация высших гомологов этилена протекает в присутствии соответствующих АОС. В ряду α-олефинов особый интерес представляет димеризация пропилена в присутствии ТПА [115]. Реакция протекает с соблюдением правила Марковникова, давая АОС CXXXIV. Последнее с избытком пропилена вступает в реакцию вытеснения, что приводит к 2-метил-1-пентену и ТПА. При проведении этой реакции в автоклаве 2-метилпентен может быть отделен перегонкой, а оставшийся ТПА снова введен во взаимодействие со свежей порцией пропилена. Если изогексен не отделять по мере его образования, то АОС CXXXIV может присоединяться к пропилену, в результате чего образуется АОС CXXXV. Вытеснение пропиленом дает тример, имеющий строение 2,4-диметил-1-гептена. Однако даже в жестких условиях количество тримера составляет на боллее 10% от димера, что объясняется большой тенденцией АОС CXXXIV к вытеснению изогексена.

C_3H_7al … al CXXXIV … + C_3H_7al

C_3H_7al + … al CXXXV

Димеризация пропилена в 2-метил-1-пентен послужила объектом обстоятельного изучения. Интерес к этой реакции был обусловлен главным образом тем, что на основе изогексена был разработан весьма перспективный процесс синтеза изопрена путем трехстадийного превращения [195]. Изучение кинетики димеризации пропилена в присутствии ТПА показало, что селективность реакции в значительной степени зависит от таких факторов, как давление, температура и время контакта [196—198]. Например, при 250° С конверсия пропилена не менее 90%, однако селективность по 2-метил-2-пентену снижается до 70—75° С. Проведение реакции при 180° С хотя и не позволяет увеличить конверсию более 75%, тем не менее селективность достигает при этом 98%. В дальнейшем было показано, что вместо ТПА в качестве катализатора димеризации пропилена может быть использован более доступный ТИБА [199—201]. ТПА при этом образуется в ходе реакции, а незначительное количество выделяющегося изобутилена, естественно, мало сказывается на балансе продуктов реакции. Этот прием становится тем более приемлемым, когда реакцию димеризации ведут с пропанпропиленовой фракцией нефтепереработки, содержащей ~ 80% пропилена [200, 201].

Подробный анализ продуктов димеризации показал наличие побочных реакций [201]. Например, обнаружение насыщенных углеводородов указывает на протекание восстановления под действием АОС. Характерно, что в наибольшей степени восстанавливается пропилен. В смеси были обнаружены этан и этилен — факт, свидетельствующий о деструкции более сложных молекул под действием АОС при высокой температуре. Что касается фракции димеров пропилена, то, естественно, преобладающим продуктом является 2-метил-1-пентен. Однако в ряде опытов на долю C_6-олефинов различного строения приходится до 20% фракции димеров. Среди них имеется 2-метил-, 3-метил-, 4-метил-2-пентен, *цис*-2-гексен и 2-этил-1-бутен. Если образование первых двух олефинов можно объяснить простым сдвигом двойной связи, а образование *цис*-2-гексена — аномальным присоеди-

нением ТПА к пропилену, то появление в смеси 3-метил-2-пентена и этилбутена является следствием скелетных перегруппировок в АОС. Предлагается следующая вероятная схема превращений:

al — [ ] al → al —alH →

Усовершенствования процесса димеризации, направленные на повышения скорости и селективности реакции, описаны в патентах [202—208]. Согласно [115], любые α-олефины могут быть превращены в димеры, для чего рекомендуется нагревать углеводороды с каталитическим (0,5—5%) количеством АОС, имеющего заместители, соответствующие данному α-олефину. Для проведения димеризации высококипящих олефинов рекомендуется добавить в углеводород ТИБА или ДИБАГ, отогнать полностью изобутилен, после чего нагревать полученный раствор АОС в олефине. Следует указать, что с увеличением длины углеводородной цепи часть α-олефина не вступает в димеризацию вследствие сдвига двойной связи и образования неактивных олефинов с внутренней двойной связью. Например, при нагревании 1-бутена с трибутилалюминием образуется только 70% 2-этил-1-гексена, остальное представляли собой 2-бутены. Однако в присутствии переходных металлов (например, никеля, кобальта, серебра) выход 2-этил-1-гексена резко повышается. Объяснение этому факту было найдено в работах советских авторов [209, 210], показавших, что в указанных условиях 2-этил-1-гексен образуется из 2-бутена, последний изомеризуется в 1-бутен, который далее димеризуется по обычной схеме.

Из 1-пентена удалось получить смесь, содержащую 63% 2-пропил-1-гептена, 22% 2-пентенов и 15% непрореагировавшего 1-пентена [115]. При нагревании 1-гексена и 1-октена с соответствующими триалкилатами алюминия удалось достигнуть более 90% превращения в димеры 2-бутил-1-октен и 2-гексил-1-децен. Не менее 5% димеров представляют собой структурные изомеры, образовавшиеся в результате сдвига двойной связи по цепи. Димеризация 1-гептена приводит к получению 2-пентил-1-нонена. Этот же димер был получен из 3-гептена, который сначала изомеризуется в α-олефин [211]. Согласно патентным данным [206], применение в качестве катализаторов димеризации смесей триалкилатов алюминия и бора позволяет димеризовать олефины с внутренней двойной связью и разветвленные олефины. В частности, 2-гексен был превращен в 2-бутил-1-октен, а из 4-метил-1-пентена удалось получить 2-изобутил-6-метил-1-гептен.

alH → al → al —alH →

Высшие α-олефины, содержащие 11—18 атомов углерода в цепи, димеризуются достаточно гладко. Выходы димеров не менее 50%. Так, из 1-ундецена был получен 2-нонил-1-тридецен, из 1-додецена 2-децил-1-тетрадецен, а 1-тетрадецен, 1-пентадецен и 1-октадецен были превращены соответственно в 2-додецил-1-гексадецен, 2-тридецил-1-гептадецен и 2-гекса-

децил-1-эйкозен [212]. В ряде случаев изомеризация со сдвигом двойной связи является единственным направлением реакции олефинов с АОС. В этом отношении интересны опыты по изомеризации олефинов в замкнутом сосуде с помощью ТИБА. Изобутилен, образующийся из ТИБА, не удаляется из сферы реакции и конкурирует с высшими олефинами в реакции гидроалюминирования, препятствуя протеканию димеризации. Именно в таких условиях из 1-октена была получена смесь *транс*-2-, 3- и 4-октенов, а винилциклогексан превращен в смесь этилиденциклогексана и 1-этилциклогексана [67, 83, 213]. Сообщается, что 4,4-диметил-1-пентен, 1-метил-1-винилциклогексан, α-пинен, β-пинен, Δ^3-карен и лимонен под действием ТИБА не изомеризуются.

ТИБА

Обсуждая сдвиг связи в олефинах под действием АОС, Циглер с сотр. [115] считают возможным объяснить это явление за счет реакции присоединения — отщепления алюминийгидрида, причем первая стадия проходит с нарушением правила Марковникова (*а*). Нам представляется более оправданным предложить иную схему (*б*), основанную на гидридном сдвиге, протекающем в жестких условиях. Сдвиг концевой двойной связи в цепь

$$RCH_2CH{=}CH_2 + alH \xrightarrow{a} RCH_2CH(al)CH_3 \xrightarrow{-alH} RCH{=}CHCH_3$$

$$RCH_2CH{=}CH_2 + alH \xrightarrow{б} [RCH_2CH(H)\bar{C}H_2]\,al^+ \longrightarrow [RCH_2\bar{C}HCH_3]\,al^+ \xrightarrow{-alH} RCH{=}CHCH_3$$

протекает исключительно легко под действием ТИБА в присутствии *бис*-N-метилсалицилиденаминоникеля [214]. Например, 1-гептен изомеризуется на 99% при 25° С в течение 3 час., давая смесь (E)2-, (Z)-2, (E)3- и (Z)3-гептенов в соотношении 79 : 16 : 3 : 1. Интересно отметить, что указанный реагент способствует образованию преимущественно (E)-олефинов. Так, из (E)3-гептена образуется смесь гептенов, в которой преобладают (E)2- и (E)3-гептены. В этих же условиях (Z)-изомер дает смесь (E)-гептенов близкого состава.

О влиянии пространственных факторов на полноту изомеризации олефинов можно судить, сравнивая поведение 4-метил-1-гексена и 4-метил-(E)2-гексена. Если первый в течение 5 час. при 25° С изомеризуется на 99%, давая смесь, состоящую из 4-метил-(E)2-, 4-метил-(Z)2-, 3-метил(Z)2- и 3-метил (E)2-гексенов, то второй изомеризуется всего на 6%.

Легкость изомеризации авторы связывают с образованием никельгидридных комплексов, которые способны присоединяться к двойной связи в мягких условиях.

$$Ni^{2+} + R_3Al \longrightarrow L_nNi{-}H,$$

$$L_nNi{-}H + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2 \rightleftarrows L_nNi{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2,$$

$$L_nNi{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH(CH_3)_2 \rightleftarrows L_nNi{-}H + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH(CH_3)_2.$$

Димеризации подвержены также некоторые циклические олефины. Например, циклопентен при нагревании с ДЭАГ дает с умеренным выходом циклопентилциклопентен. Димер циклооктена получить не удалось [115]. Образование димера циклопентена было отмечено в числе продуктов реакции ДИБАГ с циклопентадиеном [151]. Вполне вероятно, что реакция идет через диалюмопроизводное CXXXVI.

alH; C_5H_8; al; —alH; H_2O; 2alH; C_5H_6

CXXXVI

Возможность осуществления смешанной димеризации двух олефинов была впервые показана в [186]. Особый интерес представляет содимеризация этилена с пропиленом, позволяющая получать 2-метил-1-бутен — сырье для синтеза изопрена [215, 216]. Содимеризация может проходить по двум направлениям, первое из которых представляет собой присоединение фрагмента Al — C_2H_5 к пропилену, что дает 2-метил-1-бутен. Второе направление приводит к 1-пентену.

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{al-C_2H_5} CH_3{-}CH(C_2H_5){-}CH_2{-}al \xrightarrow[-alH]{} CH_3{-}C(C_2H_5){=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{alC_3H_7} C_3H_7{-}CH_2{-}CH_2{-}al \xrightarrow[-alH]{} C_3H_7{-}CH{=}CH_2$$

Имея в виду различие в сродстве этилена и пропилена к связи al—H, а также более высокую термическую устойчивость ТЭА по сравнению с ТПА, можно было предположить, что с повышением температуры удельный вес реакции образования 2-метил-1-бутена будет возрастать. Это действительно было подтверждено экспериментально [217—219]. Так, согласно [219], если содимеризацию этилена с пропиленом с помощью ТИБА вести при 140° С, то фракция C_5 содержит 1-пентен и 2-метил-1-бутен в соотношении 55 : 45. При 200° С более 88% приходится на 2-метил-, 3-метил-1-бутен и 2-метил-2-бутен, т. е. углеводороды, пригодные для использования в процессе синтеза изопрена. Двухстадийный вариант синтеза предполагает сначала проведение присоединения ТЭА к пропилену при

температуре 120—180° С с последующим вытеснением 2-метил-1-бутена этиленом в присутствии никелевых катализаторов. Этот путь имеет высокую селективность по C_5-олефинам, тогда как прямая реакция не позволяет получать изопентены с выходом более 30% [220, 221].

Заслуживает внимания патент [222], в котором описывается получение с высокой селективностью 2-метил-1-бутена путем взаимодействия этилена, пропилена и три(2-метилбутил)алюминия в соотношении 3 : 3 :1. При содимеризации этилена с 1-бутеном в присутствии ТИБА образуется смесь 1-гексена и 2-этил-1-бутена, соотношение которых зависит от температуры. Как и в опытах с этиленом и пропиленом, повышение температуры ведет к увеличению выхода олефина изостроения [218]. Получение 2-этил-1-пентена основано на реакции между пропиленом и 1-бутеном в присутствии ТПА, тогда как из пропилена и 1-бутена в присутствии три(н.бутил)алюминия был получен 2-метил-1-гексен. Реакции проходят в соответствии со схемами [223].

ТПА; al; —ТПА

+ n-C_4H_9al ⟶ al ⟶ + n-C_4H_9al.

Данные о димеризации и содимеризации олефинов на различных катализаторах можно найти в обзоре [224].

Циклизация и перегруппировки

Как уже упоминалось (см. стр. 6), 1,5-диены при гидроалюминировании образуют непредельные АОС, обладающие способностью к спонтанной циклизации. Это свойство 1,5-диенов впервые было отмечено Циглером [20, 225, 226], который показал, что 1,5-гексадиен при нагревании с ДИБАГ превращается в циклопентилметилалюминий CXXXVII. Одновременно образуется некоторое количество метиленциклопентана, являющегося продуктом дегидроалюминирования.

ДИБАГ ⟶ al ⟶ —alH

CXXXVII

Хата и Мияке [129] были первыми, кто подчеркнул особую склонность к циклизации у производных 5-гексенилалюминия. Авторы отмечают, что диизобутил(6-гептенил)алюминий (CXXXVIII) циклизуется с большим трудом, давая АОС CXXXIX с выходом всего 0,9%, тогда как в одинаковых условиях циклизация диизобутил(5-гексенил)алюминия проходит количественно.

$+ R_2AlH \longrightarrow$ —AlR_2 $\longrightarrow$ AlR_2 $(R = i\text{-}C_4H_9)$.

CXXXVIII CXXXIX

Согласно более поздним данным [130], выход продукта циклизации

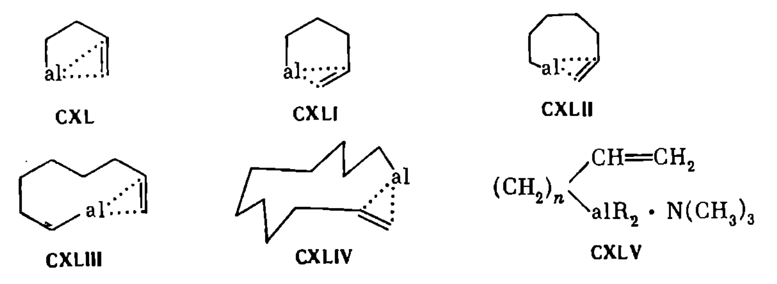
CXXXIX может быть доведен до 66,7% при нагревании 1,6-гептадиена и ДИБАГ до 130° С в течение 16 час.

Интересные данные были получены при криоскопическом измерении степени ассоциации непредельных АОС в циклогексане [130].

$Al[(C_2H_2)_2CH{=}CH_2]_3$	0,98	$(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)_5CH{=}CH_2$	1,15
$Al[(CH_2)_3CH{=}CH_2]_3$	0,99	$(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)_6CH{=}CH_2$	1,58
$Al(C_4H_9)_3$	1,96	$(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)_9CH{=}CH_2$	1,04

В этом списке, естественно, отсутствует производное 5-гексенилалюминия, которое, как известно, в свободном состоянии получить не удается.

Как видно, степень ассоциации непредельных АОС зависит от расстояния между атомом алюминия и двойной связью. Так три(3-бутенил)-алюминий, три(4-пентенил)алюминий находятся в растворе в мономерной форме за счет образования внутримолекулярных π-комплексов CXL, CXLI, аналогичный комплекс представляет собой диизобутил(6-гептенил)алюминий (CXLII) хотя, судя по криоскопическим данным, часть молекул существует уже в виде димеров. Диизобутилоктенилалюминий существует преимущественно в виде димера, поскольку вероятность образования комплекса CXLIII с девятичленным циклом мала. Напротив, диизобутил(10-ундеценил)алюминий снова мономерен, что можно, по нашему мнению, объяснить существованием этого АОС в виде конформационно устойчивого комплекса CXLIV.



Наличие взаимодействия «алюминий—двойная связь» было надежно доказано с помощью спектров ПМР [130]. Авторы работы прибегли к остроумному приему, сопоставив спектры непредельных АОС и их комплексов с триметиламином CXLV, в которых алюминий входит в комплексообразование с амином, освобождая двойную связь. Как видно из данных табл. 8, спектры непредельных АОС и их комплексов с триметиламином довольно заметно различаются в области сигналов винильных протонов и метиленовых протонов при атоме алюминия.

Таким образом, необходимым условием для протекания внутримолекулярного карбалюминирования непредельных АОС является комплексообразование атома алюминия с π-связью. Однако этого недостаточно, поскольку циклизация лимитируется конформационными факторами. Во всяком случае, пока неизвестно ни одного примера внутримолекулярной циклизации 3-бутенильных производных алюминия. Далее будет показано, что способностью к циклизации обладают также бутенильные производные магния. Среди непредельных АОС наиболее благоприятная стерическая ситуация для протекания циклизации складывается у про-

Таблица 8

Параметры ПМР-спектров непредельных АОС и их комплексов с триметиламином (B) в циклопентане [130]

Соединение	δ, м.д.				J, гц						
	H_A	H_B	H_C	H_α	AB	AC	AД	BC	BД	CД	α, B
$R_2Al—CH_2—CH_2—(CH_2)_3—CH{=}CH_2$	4,92	4,87	5,78	0,30	2,51	17,50	1,28	9,43	1,03	6,28	6,85
$B \cdot R_2Al—CH_2—CH_2—(CH_2)_3—CH{=}CH_2$	4,89	4,82	5,78	—0,11	2,66	17,29	1,32	9,64	1,04	6,28	6,80
				—0,08							6,77
$R_2Al—CH_2—CH_2(CH_2)_4—CH{=}CH_2$	4,92	4,87	5,79	0,26	2,56	17,55	1,32	9,42	1,05	6,30	6,85
$B \cdot R_2Al—CH_2—CH_2(CH_2)_4—CH{=}CH_2$	4,89	4,82	5,77	—0,10	2,64	17,36	1,36	9,61	1,10	6,30	6,85
				—0,08							6,83
$R_2Al—CH_2—CH_2(CH_2)_7—CH{=}CH_2$	4,91	4,85	5,77	0,26	2,59	17,48	1,32	9,43	1,10	6,26	6,87
$B \cdot R_2Al—CH_2—CH_2(CH_2)_7—CH{=}CH_2$	4,90	4,84	5,76	—0,10	2,60	17,38	1,35	9,53	1,11	6,36	6,84
				—0,08							6,78
$R_2Al—CH_2—CH_2(CH_2)_6CH_3$	—	—	—	0,25	—	—	—	—	—	—	6,87
$B \cdot R_2Al—CH_2—CH_2(CH_2)_6CH_3$	—	—	—	—0,11	—	—	—	—	—	—	6,85
				—0,09							6,80

Примечание: $R_2Al—\overset{\alpha}{C}H_2—CH_2—C(H_C){=}C\langle^{H_A}_{H_B}$, $R = i\text{-}C_4H_9$, $B = N(CH_3)_3$.

Таблица 9

Влияние растворителей на направление реакции 1,5-гексадиена с ДИБАГ [130]

Растворитель	T, °С	Состав продуктов гидролиза АОС, %			Растворитель	T, °С	Состав продуктов гидролиза АОС, %		
		метилциклопентан	1-гексен	н.гексан			метилциклопентан	1-гексен	н.гексан
Без растворителя	25	100	0	0	ТГФ	70	62,9	0	37,1
Пентан	70	100	0	0	Эфир	60	4,9	76,1	19,0
ТГФ	60	0	97,5	2,5	Дифенилоксид	60	95,3	0,5	4,2

Примечание. Время реакции 12 час.

изводных 5-алкенилалюминия CXLVI, что можно видеть на изображении молекулы в проекции Ньюмена.

CXLVI

Как показано в работе [125], введение комплексообразователей типа эфиров и аминов, а также соединений титана препятствует циклизации. Согласно [130], растворители, имеющие различную основность, могут быть использованы в качестве комплексообразователей, определяющих направление реакции ДИБАГ с 1,5-гексадиеном. Продуктами этой реакции могут быть АОС, дающие после гидролиза метилциклопентан, 1-гексен и н.гексан. В этой связи весьма наглядны данные, представленные в табл. 9.

Привлекает внимание наличие довольно малого температурного порога изменения направления реакции в растворе ТГФ. Весьма характерным также является отсутствие комплексообразования между дифенилоксидом и диизобутил(5-гексенил)алюминием. Как видно из таблицы, в этом растворителе циклизация проходит так же хорошо, как в пентане. Лучшие условия для циклизации создаются в отсутствие растворителя.

Согласно [168], циклизацию 1,5-гексадиена можно проводить, используя ТИБА вместо ДИБАГ. Авторы показали, что нагревание реагентов (мольное соотношение диен : ТИБА = 3 : 1) при 190° С в течение 8 час. приводит к получению единственного перегоняющегося продукта метиленциклопентана. Этот олефин образуется в результате термического дегидроалюминирования. Реакция начинается с вытеснения изобутилена из ТИБА 1,5-гексадиеном, имеющим большее сродство к гидриду алюминия.

$(R = i\text{-}C_4H_9)$.

В этой же работе была установлена возможность циклизации 1,5-гептадиена при нагревании с ТИБА. При 102° С продукты реакции состояли из летучих углеводородов и неперегоняющегося остатка АОС. Среди первых были идентифицированы непрореагировавший гептадиен и этилиденциклопентан. Судя по продуктам гидролиза, АОС имели строение CXLVII—CL. Количество АОС типа CXLIX, CL возрастало при увеличении продолжительности реакции.

ТИБА → CXLVII + CXLIX + CL

CXLVII → CXLVIII $\xrightarrow{-\mathrm{alH}}$

Исследование кинетики реакции 1,5-гексадиена с ТИБА показало [106, 131, 227], что начальная скорость расходования диена подчиняется нулевому порядку и прямо пропорциональна начальной концентрации ТИБА (первый порядок по ТИБА). Эти данные свидетельствуют о том, что при 100° С реакция проходит через стадии образования ДИБАГ из ТИБА с последующим гидроалюминированием одной из двойных связей. Лимитирующей стадией является образование гидрида алюминия. Последующая стадия циклизации является весьма быстрой, что не позволяет констатировать в смеси 5-гексенильное АОС. Указанные обстоятельства позволили авторам вывести уравнение скорости расхода 1,5-гептадиена с учетом только констант лимитирующих стадий k_1 и k_4.

$$\mathrm{al{-}C_4H_9\text{-}}i \underset{k_i}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{alH} + \mathrm{C_4H_8},$$

$$\mathrm{alH} + \mathrm{C_6H_{10}} \xrightarrow{k_2} \mathrm{al{-}C_6H_{11}},$$

$$\mathrm{al{-}C_6H_{11}} \xrightarrow{k_3} \mathrm{al{-}CH_2{-}C_5H_9},$$

$$\mathrm{al{-}CH_2{-}C_5H_9} \xrightarrow{k_4} \mathrm{alH} + \mathrm{CH_2{=}C_5H_8},$$

$$[\mathrm{M}] = [\mathrm{M_0}]_0 - k_4[\mathrm{A}]_0 \left[t - \frac{k_1 - k_4}{k_2 - k_4}\left(1 - e^{-k_2 t}\right) \right],$$

где [M] — концентрация олефина в данный момент, $[\mathrm{M_0}]_0$ — начальная концентрация олефина, $[\mathrm{A}]_0$ — начальная концентрация ТИБА.

Исследование циклизации 1,5-диенов в более широком температурном интервале (80—140° С) показало, что качественный состав образующихся соединений не изменяется. При высоких температурах, естественно, возрастает выход продуктов отщепления элемента al—H [106]. Следует отметить, что автором работы [106] показана возможность циклизации

диалюминийалкана CLI, протекающей через стадию отщепления одного фрагмента al—H.

$\xrightarrow{-\text{alH}}$

CLI

Интересно проходит циклизация 2-метил-1,5-гексадиена и 2,5-диметил-1,5-гексадиена, которые под действием ТИБА превращаются в АОС CLII, CLIV, имеющие термически устойчивые структуры. Именно последнее обстоятельство обусловливает наряду с большей легкостью гидроалюминирования винильной группы образование из 2-метилгексадиена АОС CLII, а не CLIV [106]. Что касается диметилгексадиена, то превращение его под действием ТИБА в АОС CLIII является единственно возможным направлением циклизации.

ДИБАГ

AlR_2

CLII

CLIV

ТИБА

CLIII

$(R = i\text{-}C_4H_9)$.

Следует отметить, что Стефани [228], исследовавший взаимодействие 2-метил-1,5-гексадиена с ДЭАГ, получил после циклизации смесь АОС, о строении которых можно было судить по выделению после гидролиза 1,1- и 1,3-диметилциклопентанов в соотношении 67 : 33. Подобное различие выводов в работах [106] и [228] можно объяснить тем, что более активный в реакциях присоединения ДЭАГ реагирует с 2-метилгексадиеном, давая смесь непредельных АОС, соотношение между которыми является функцией относительных реакционных способностей винильной и метиленовых групп. Действие ДИБАГ более избирательно. Кроме того, необходимо учитывать, что опыты в [106] проводились при избытке изобутилена — продукта разложения ТИБА, который, будучи структурным аналогом одного непредельного фрагмента метилгексадиена, препятствовал протеканию гидроалюминирования метиленовой группировки.

ДЭАГ

$\xrightarrow{H_2O}$

$(R = C_2H_5)$.

Таблица 10

Зависимость стереоизомерного состава продуктов циклизации непредельных АОС от их строения [228]

Непредельное АОС (положение метильной группы)	1,2-Диметилциклопентан		1,3-Диметилциклопентан	
	цис	*транс*	*цис*	*транс*
CLV (1-Метил)	72,3	27,7	—	—
CLVII (2-Метил)	—	—	4,1	95,9
CLVIII (3-Метил)	—	—	91,1	8,9
CLVI (4-Метил)	3,3	97,7	—	—

Обсуждаемая работа [228] является пока что единственной, где обстоятельно изучены стереохимические аспекты циклизации 1,5-гексадиенов. Циклизации подвергались диэтилметил-5-гексенильные производные алюминия со всеми возможными расположениями метильной группы в непредельном радикале. АОС с вторичным радикалом CLV «*in situ*» было получено переалкилированием три(1-метил-5-гексенил)бора с помощью ТЭА. Хотя циклизация непредельных АОС CLV—CLVIII идет с высокой стереоизбирательностью, давая преимущественно один из пространственных изомеров CLIX—CLXII, тем не менее в каждом случае образуется до 27,7% второго изомера. Указанные превращения можно представить следующей схемой:

R_2Al CLV, R_2Al CLVI —ТЭА→ AlR_2 CLIX + AlR_2 CLX —H_2O→

R_2Al CLVII, R_2Al CLVIII —ТЭА→ AlR_2 CLXI + AlR_2 CLXII —H_2O→

(R = C_2H_5).

В табл. 10 представлены соотношения выходов стереоизомерных АОС, определенных по выходам соответствующих диметилциклопентанов. Для объяснения высокой стереоселективности циклизации необходимо прибегнуть к рассмотрению непредельных АОС CLXIII, CLXIV, изображенных в проекциях Ньюмена и представляющих собой два энантиомерных конформера. В отсутствие заместителей оба конформера энергетически эквивалентны. Когда в одно из положений становится метильная

группа, конформеры становятся диастереомерами, имеющими различную энергию.

CLXIII CLXIV

CLV → 1,2-*транс*-CLX

CLV → 1,2-*цис*-CLIX

CLVII → 1,3-*транс*-CLXII

Например, преимущественное образование *цис*-АОС CLIX из диэтил-1-метил-5-гексенилалюминия CLV можно объяснить следующим образом. *транс*-Конформер CLXIV энергетически является более выгодным, чем *гош*-конформер CLXIII. Таким образом, АОС CLV будет циклизоваться преимущественно в виде *транс*-конформера, что дает *цис*-АОС CLIX и далее 1,2-*цис*-диметилциклопентан. В случае расположения метильной группы при C_4 энергетически более выгодным будет конформер CLXIII, циклизующийся в *транс*-АОС CLX. Нетрудно видеть, что различие в энергии между конформерами в этом случае будет большим, чем для C_4-изомера CLV. Это проявляется в исключительно высокой стереоизбирательности циклизации (соотношение *транс* : *цис* = 97,7 : 2,3). Совершенно аналогичным является объяснение стереоизбирательности циклизации непредельных АОС с метильной группой у C_2 и C_3.

Образование стереоизомерных АОС наблюдали Шимпф и Хаймбах [122] при циклизации некоторых *цис*-1,2-дивинилцикланов. Так, выдерживание эквимольных количеств *цис*-1,2-дивинилциклобутана и ДЭАГ в течение 60 час. при 20° С дало смесь АОС CLXV—CLXVII, гидролиз которых привел к *цис*-1,2-диэтилциклобутану, *цис*- и транс-2-метилбицикло[3,2,0]гептанам. Интересной особенностью бициклических АОС является устойчивость к вытеснению этиленом. Так, после нагревания

при 85° С в течение 35 час. под давлением этилена 55 *атм* авторы получили 2-метиленбицикло[3,2,0]гептан (CLXVIII) с выходом всего 17%. Более половины реакционной смеси представляли собой продукты роста цепи, которые после гидролиза дали *цис*- и *транс*-2-алкилбицикло[3,2,0]гептаны CLXIX, CLXX. Выход *транс*-изомеров был в 1,5—2 раза больше.

ДЭАГ → CLXV + CLXVI + CLXVII; H_2O

CLXVI + CLXVII $\xrightarrow{C_2H_4,\ H_2O}$ CLXVIII + CLXIX + CLXX; $(CH_2CH_2)_nCH_3$

(n = 1—3).

цис-1,2-Дивинилциклогексан при взаимодействии с ДЭАГ дал после гидролиза АОС смесь *транс*- и *цис*-7-метилбицикло[4,3,0]нонанов в соотношении CLXXI : CLXXII = 5,5 : 1. Очень гладко протекает циклизация дивинилцикленов CLXXIII, CLXXIV в соответствующие АОС CLXXV, CLXXVI, которые после выдерживания при 50° С под давлением этилена превращаются в производные метилениндана CLXXVII, CLXXVIII.

ДЭАГ, AlR_2, H_2O → CLXXI + CLXXII

CLXXIII $\xrightarrow{ДЭАГ}$ CLXXV (AlR_2) $\xrightarrow{C_2H_4}$ CLXXVII

CLXXIV $\xrightarrow{ДЭАГ}$ CLXXVI (AlR_2) $\xrightarrow{C_2H_4}$ CLXXVIII

($R = C_2H_5$).

Ранее указывалось, что димеризацию олефинов удобно проводить в присутствии каталитических количеств АОС, удаляя полученный димер из сферы реакции. Удаление димера не обязательно в том случае, если двойная связь, входящая в его структуру, имеет более низкое сродство к гидриду алюминия, чем двойная связь мономера. Возможность проведения циклизации диенов в присутствии каталитических количеств триалкилатов алюминия была показана в работах [67, 83, 131, 138, 141, 229—232]. Например, при 150—250° С в присутствии диметилизобутилалюминия 1,5-гексадиен нацело циклизуется в метиленциклопентан, который в условиях опыта постепенно изомеризуется в метилциклопентен.

Из 1,5-гептадиена были получены ранее описанный этилиденциклопентан и 2-метилметиленциклопентан [131]. Образование последнего можно представить как следствие циклизации АОС CLXXIX с последующим отщеплением alH от циклического АОС CLXXX [233].

alH; al; CLXXIX; CH_2al; CLXXX; —alH; CH_2

В этой же работе показано, что ранее считавшиеся не способными к циклизации линейные 1,4-диены в жестких условиях циклизуются. Так, *цис-* и *транс*-1,4-гексадиены дают смесь метиленциклопентана, *транс,транс-*, *транс,цис-* и *цис,цис*-2,4-гексадиенов, а также 1,3-гексадиена. Соотношение между указанными углеводородами зависит от условий реакции.

alH

Сложно протекает реакция 1,4-октадиена, представляющая собой циклопентановую циклизацию АОС различного строения, образующихся из диена. Автор [233] констатировал образование пропилиденциклопентана, 1-пропилциклопентена, 1-циклопентил-1-пропена и 1-этил-2-метиленциклопентана. Можно представить следующие схемы их образования:

C_2H_5; alH; al; C_2H_5; t; al; C_2H_5; al; C_2H_5; C_2H_5; —aLH; C_2H_5; —alH; C_2H_5; CH_2al; alH; al; C_2H_5; C_2H_5; CH=CH—CH_3; C_3H_7

Главным направлением реакции является образование ожидаемого продукта циклизации — пропилиденциклопентана. Однако суммарный выход (при приблизительно равном соотношении) этилметиленциклопентана и циклопентилпропена может достигать 30%. Работа [233] содержит кинетические данные о газофазной циклизации 1,4- и 1,5-диенов. В недавно опубликованной работе [234] показана возможность циклизации 1,6-гептадиена в метиленциклогексан под действием ТИБА. Авторы сообщают, что реакция идет при использовании в качестве растворителя минерального масла. Выход метиленциклогексана 56%.

$$\text{1,6-гептадиен} \xrightarrow{\text{ТИБА}} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{AlR}_2 \xrightarrow[-\text{alH}]{} \text{метиленциклогексан}$$

В отличие от алифатических 1,4-диенов, циклизующихся в жестких условиях, большую активность проявляет 1-аллилциклогексен. Согласно [136], взаимодействие указанного углеводорода с ДИБАГ при 78° С приводит к АОС CLXXXI, более продолжительное выдерживание с избытком ДИБАГ позволяет получить CLXXXII с выходом до 25%. Если нагревать CLXXXI, то идет реакция выделения изобутилена и циклизация полученного при этом АОС CLXXXIII, приводящая к алюмогетероциклу CLXXXIV. Последний превращается в непредельное АОС CLXXXV. Далее следует присоединение изобутилена и циклизация с образованием АОС CLXXXVI. Образование после гидролиза реакционной смеси 1-пропилциклогексена, пропилциклогексана, *цис*-гидриндана и *цис*-гидриндена (CLXXXVII), таким образом, находит объяснение.

ДИБАГ; AlR_2; CLXXXI; AlR_2, AlR_2; CLXXXII; H_2O; H_2O; $-i\text{-}C_4H_8$; AlRH; CLXXXIII; Al, R; CLXXXIV; AlRH; CLXXXV; $i\text{-}C_4H_8$; H_2O; AlR_2; –ДИБАГ; AlR_2; CLXXXVII; CLXXXVI; ($R=i\text{-}C_4H_9$).

Циклизация 4-винилциклогексена была исследована весьма подробно. Как указывается в патенте [235], пиролиз три(3-циклогексенилэтил)-алюминия (CLXXXVIII) протекает с выделением бицикло[3,2,1]-2-октена (CLXXXIX), образование которого можно представить через стадию внутримолекулярного карбалюминирования, дающую АОС CXC с последующим дегидроалюминированием. Выход бициклена невелик из-за

образования в жестких условиях продуктов уплотнения, структура которых не была выяснена.

Более удобный метод получения бициклооктена предложен в [83, 231]. Было показано, что нагревание 4-винилциклогексена с АОС CLXXXVIII при 150° С приводит к бициклооктену с выходом 70%. Если реакцию проводить в более жестких условиях (200° С), то наряду с бициклооктеном образуется димерный углеводород, идентифицированный как 3-(3-циклогексенилэтил)-бицикло[3,2,1]-2-октен (CXCI). Таким образом, можно представить следующую схему реакции:

al CLXXXVIII → CXC → (−alH) CLXXXIX → (CLXXXVIII)

→ CXCII → (−alH) CXCI

Бициклооктен имеет достаточно реакционную двойную связь для того, чтобы вступить в реакцию карбалюминирования с АОС CLXXXVIII. Диен CXCI является продуктом дегидроалюминирования АОС CXCII. Исследование АОС различного строения в качестве изомеризующих агентов показало, что наибольшие выходы бициклооктена можно получить, применяя ДИБАГ.

Как видно из приводимых данных об изомеризации 4-винилциклогексена с различными АОС (соотношение АОС : диен = 1 : 10, 150° С, 5 час.), совершенно неактивен ТФА, что объясняется невозможностью протекания гидроалюминирования винильной группы с этим реагентом. Таким образом, лучшим катализатором изомеризации является ДИБАГ.

Реагент	ТИБА	ТЭА	ДИБАГ	ТФА	ДИБАХ	ДЭАХ	ЭАДХ	$LiAlH_4$	$NaBH_4$
Выход CLXXXIX, %	45	65	75	0	20	20	30	0	0

Реакция димера пиперилена (CXCIII) с ДИБАГ протекает без циклизации. Это обстоятельство можно объяснить стерическими затруднениями, возникающими при внутримолекулярном карбалюминировании циклогексеновой двойной связи вторичным алюминийсодержащим радикалом. Продуктами реакции являются сопряженные углеводороды. Дипентен не изменяется даже в жестких условиях.

CXCIII → (ДИБАГ) al → +

Интересные результаты были получены при исследовании изомеризации циклических диенов и триенов. Исход реакции между ТИБА и *цис*-1,5-циклооктадиеном сильно зависит от температурных условий и соотношения реагентов. Так, согласно [236], при соотношении ТИБА : : диен = 1 : 3 в интервале температур 122—149° С идет количественное выделение изобутилена. Гидролиз полученного продукта привел к получению *цис*- и *транс*-1-этил-2-метилциклопентанов, циклооктена и C_{16}-углеводорода невыясненной структуры. Эти результаты позволяют подтвердить наличие в числе продуктов реакции АОС CXCIV—CXCVI. Доказательством строения АОС CXCV, CXCVI служит реакция вытеснения этиленом под давлением в присутствии никеля, приводящая к 1-метилен-2-винилциклопентану.

ТИБА
al
CXCIV
al
CXCVII
al
CXCVIII
ТИБА
al
al
al
CXCV
al
CXCVI
al
CCII
C_2H_4
al
-alH
CCIII

В схеме реакции изомеризации ключевой стадией является термическая перегруппировка АОС CXCIV в 3-алюмо-1,7-октадиен (CXCVII). Далее следует внутримолекулярное карбалюминирование, приводящее к стереоизомерным АОС CXCVIII, гидроалюминирование которых приводит к диалюмопроизводным CXCV, CXCVI. Интересно отметить, что выход *цис*-АОС CXCV, а следовательно, и *цис*-метилэтилциклопентана в 1,5 раза выше выхода *транс*-изомера. Этот факт, как нам кажется, может быть объяснен тем, что предпочтительной конформацией АОС CXCVII является конформация CXCIX, энергетически более выгодная, чем конформация CC, дающая при циклизации *транс*-АОС CCI (см. стр. 66).

Недавно было показано, что изомеризация циклооктадиена под действием ТИБА (диен : ТИБА = 10 : 1) при 200° С в замкнутом сосуде протекает с образованием смеси бицикло[3,3,0]-2-октена и 1,3-циклооктадиена в соотношении 3 : 7 [83]. Можно предположить, что бициклен образуется путем циклизации АОС CXCVIII через стадию неустойчивого АОС CCII, изомеризующегося в соединение CCIII. Дегидроалюминирование CCII приводит к бициклооктену. Однако не исключено, что схема образования бициклооктена выглядит проще и включает внутримолекулярное карбалюминирование в молекуле АОС CXCIV. Продуктом этого

CXCIX CC

CCI

превращения является бициклическое АОС CCII. Именно так представляется изомеризация циклооктадиена в бициклооктен, протекающая под действием комплексов никеля [237].

Образование 1,3-циклооктадиена может быть объяснено простым сдвигом двойных связей, который, как говорилось выше, протекает при нагревании олефинов с ТИБА в замкнутом сосуде. Как показано в работах [238—240], 1,5-диметил-1,5-циклооктадиен под действием ТИБА превращается в 2,6-диметилбицикло[3,3,0]-2-октен.

Скелетная перегруппировка с разрывом С—С-связи протекает при циклизации *цис,транс*-1,5-циклодекадиена. Согласно [132, 133, 141], при нагревании диена с ТИБА (180° С, 5% ТИБА) образуется с выходом 90% *цис*-1-метиленпергидроиндан. Механизм этого превращения не совсем ясен. Как было показано выше, *цис*-1,2-дивинилциклогексан при нагревании с эквимольным количеством ДЭАГ циклизуется, превращаясь в АОС CCIV. Имея в виду легкость термической изомеризации 1,5-циклодекадиена в *цис*-1,2-дивинилциклогексан, можно было предположить, что превращение циклодекадиена протекает через следующие стадии:

CCIV

Однако специальными опытами было установлено, что дивинилциклогексан не изомеризуется под действием каталитических количеств ТИБА, т. е. в условиях, которые способствуют быстрой изомеризации циклодекадиена. Этот факт, вероятно, является решающим аргументом против приведенной выше схемы изомеризации. Более правдоподобным является предположение о протекании скелетной перегруппировки с превращением энергетически менее выгодного АОС CCV в устойчивое соединение CCVI, дегидроалюминирование которого дает метиленпергидроиндан. Весьма примечательна высокая стереоспецифичность перегруппировки, дающей углеводород с *цис*-сочленением циклов. Этот факт можно объяснить с учетом приводимой схемы превращений:

ТИБА → al → CCV (al) → [ ]al$^+$ → CCVI (CH_2al) —alH→ $=CH_2$

Аналогичное превращение претерпевают под действием ТИБА 9-метил- и 9-фенил-*цис,транс*-1,5-циклодекадиены, давая соответствующие метиленпергидроинданы. Интересно отметить, что 1,6-*цис,цис*-циклодекадиен не изомеризуется даже после продолжительного нагревания при 200° С [132, 133].

R → R (R = CH_3, C_6H_5).

Циклизация триенов под действием АОС исследована пока что на нескольких примерах. Реакция *транс*-1,4,9-декатриена в присутствии ТИБА интересна сама по себе тем, что этот углеводород генетически связан с *цис,транс*-1,5-циклодекадиеном. Оба углеводорода получаются в результате соолигомеризации бутадиена с этиленом на никельсодержащих металлокомплексных катализаторах. Соотношение между изомерными углеводородами определяется температурными условиями [241]. Поэтому вряд ли можно считать неожиданным образование при изомеризации 1,4,9-декатриена метиленпергидроиндана. Наряду с ним был идентифицирован *транс*-1-циклогексил-2-бутен, образование которого можно представить как результаты восстановления под действием гидридов алюминия циклогексилбутадиена. Указанные превращения декатриена можно представить схемой:

Недавно была показана возможность использования реакции изомеризации линейных триенов для синтеза труднодоступных углеводородов спиранового типа. Так, 5-метилен-1,8-нонадиен при нагревании с ТИБА в растворе минерального масла превращается в 3-метиленспиро[4,4]октан (CCVII) [234]. Этот пример сам по себе весьма примечателен, поскольку открывает интересные перспективы синтеза сложных циклических соединений.

Транс,*транс*,*транс*-1,5,9-циклододекатриен после нагревания с ТИБА при 200° С с выходом 85% превращается в смесь равных количеств трицикло[7,3,0,$0^{2,7}$]-11-додецена и трицикло[7,3,0,$0^{2,6}$]-11-тридецена. Гидрирование их приводит к насыщенным углеводородам, которые под действием $AlBr_3$ почти количественно изомеризуются в 1,3-диметиладамантан [232, 242]. Следует подчеркнуть, что предлагаемый способ позволяет получить 1,3-диметиладамантан с выходом 70%, считая на циклододекатриен. Если принять во внимание, что циклический триен очень легко получается циклотримеризацией бутадиена, то предлагаемый способ синтеза диметиладамантана представляется весьма перспективным. Широкому использованию алкиладамантанов в значительной степени препятствует отсутствие удобных способов получения пергидротрицикланов. Не составляет исключения и широко известный способ получения трицикланов, основанный на исчерпывающем гидрировании антрацена, флуорена и других ароматических углеводородов. Гидрирование происходит в очень жестких условиях, конечные продукты обычно нуждаются в тщательной очистке от частично гидрированных соединений, затрудняющих изомеризацию в адамантаны [243]. Универсальность метода была продемонстрирована на примерах превращения 3-метил-

Ni-кат.

CCVIII

ТИБА

AlBr$_3$

циклододекатриена в 1,3,5-триметиладамантан и 1,5,9-триметил-*транс*, *транс*,*транс*-1,5,9-дициклододекатриена в 1,3,5-триметил-7-этиладамантан [242]. Согласно данным [237], *транс*-1,5,9-циклододекатриен изомеризуется под действием комплексного никелевого катализатора $NiCl_2[(C_4H_9)_3P]_2$ + ТЭА, давая трицикло[7,3,0,0^{4,8}]2-додецен (CCVIII).

Взаимодействие сопряженных диенов с триалкилатами

Ранее было показано, что гидроалюминирование сопряженных диенов является сложным процессом, параллельно с которым протекают реакции образования димерных продуктов. Получаемые АОС часто представляют собой полимерные вещества, о структуре которых на основании анализа продуктов гидролиза можно вынести довольно приблизительное представление. Так называемый изопренилалюминий, получаемый, согласно патентным данным [244], пропусканием изопрена через ДИБАГ при 120—160° С, содержит C_{10}-фрагмент неизвестного строения [145]. Образование димерных продуктов наблюдали Захаркин и Савина [144] в числе продуктов гидроалюминирования 1,3-диенов.

Маркусу с сотр. [245] удалось в значительной мере подойти к пониманию сложной реакции 1,3-диенов с триалкилаланами. Авторы получили при пропускании бутадиена через ТИБА при 100—120° С смесь АОС, гидролиз которых дал бутан и три стереоизомерных 1,2,3-триметилциклопентана.

Реакция вытеснения этиленом в присутствии ацетилацетоната никеля и фенилацетилена привела к получению 1,2-диметилен-3-метил- и 1,3-диметилен-2-метилциклопентана. Таким образом, АОС, получаемое при реакции бутадиена с ТИБА, является сложным полимерным веществом с алюминием в основной цепи, содержащим фрагменты CCIX—CCXI. Авторы считают, что реакция начинается со стадии гидроалюминирования бутадиена, приводящей к АОС CCXII, аллильная перегруппировка которого дает производное 2-бутенилалюминия (CCXIII). Оба АОС вступают в реакцию карбалюминирования с бутадиеном, приводящую к АОС CCXIV. Для полной характеристики звеньев полимерной цепи необхо-

димо указать, что бутадиен может гидроалюминироваться по обеим связям, давая диалюмобутановый фрагмент. Однако бутан при гидролизе АОС может давать не только фрагмент CCIX, но и алюмоциклопентан, образование которого было показано Захаркиным и Савиной [144]. Ниже представлена схема образования фрагментов алюминийсодержащего полимера.

Al Al Al Al Al

alH al al al al

CCXII CCIX

C_4H_6 al

al alH

al al al al al al al

CCX al CCXI

H_2O

Если реакцию ТИБА с бутадиеном проводить в замкнутом сосуде, т. е. в условиях конкуренции диена с избыточным изобутиленом, то образуется большее число продуктов. Авторы идентифицировали после гидролиза полимерного АОС 2,2-диметилгексан, 1,1,3-триметилциклопентан, уже упомянутые триметилциклопентаны и диметиленметилциклопентаны и циклический олефин C_8H_{14} неизвестной структуры. Как видно, в дополнение к реакциям, изображенным выше, проходят превращения с участием изобутилена.

+ al → al ТИБА al al

H_2O al H_2O

Не менее сложно идет реакция *транс*-пиперилена с ТИБА. Авторы работы [230] после нагревания реагентов при 140° С получили АОС поли-

мерной природы, гидролиз которого привел к получению 1,2-диэтил-3-метилциклопентана и 1,2-диметил-3-этилциклогексана. Стереоизомерия углеводородов не установлена. Таким образом, пиперилен превращается в полимерное АОС, содержащее алюминий в основной цепи. Вероятная схема образования фрагментов полимерного АОС выглядит следующим образом:

Обсуждаемые далее превращения сопряженных диенов в присутствии триалкилатов алюминия нельзя отнести к типу реакций карбалюминирования. Однако получаемые при этом алюмогетероциклы имеют большой интерес для синтетической практики.

Известно, что алюминийтриалкилы при взаимодействии с щелочными металлами или магнием превращаются в металлалюминийтетраалкилы, называемые ат-комплексами [246, 247]. Эти же соединения могут быть получены реакцией триалкилатов алюминия с алкилпроизводными металлов [248, 239]. Реакции идут в соответствии с уравнениями:

$$4R_3Al + 3K(Na) \longrightarrow 3K(Na)AlR_4 + Al,$$

$$8R_3Al + 3Mg \longrightarrow 3Mg(AlR_4)_2 + 2Al,$$

$$R_3Al + LiR \longrightarrow LiAlR_4.$$

Эти данные послужили основой для исследования весьма интересных превращений олефинов и диенов, протекающих под действием триалкилатов алюминия и щелочных металлов (магния) [250—252]. Как показали Лемкуль с сотр. в этих работах, тетрагидрофуранат триметилалюминия в растворе ТГФ в присутствии лития реагирует с этиленом в мягких условиях, образуя два продукта по уравнению

$$2Li + 2(CH_3)_3Al\cdot ТГФ \xrightarrow{CH_2=CH_2} LiAl(CH_3)_4 + Li_n[-CH_2-CH_2-Al(CH_3)_2-]_n.$$

Как видно из уравнения, образование полимерного комплекса не укладывается в схемы гидро- или карбалюминирования, а относится к реакциям металлирования. Реакция включает стадию металлирования эти-

лена литием с последующим взаимодействием литиевого комплекса с ТМА.

$$CH_2{=}CH_2 + Li \longrightarrow 2Li^+[\bar{C}H_2{-}\bar{C}H_2] \xrightarrow{+Al(CH_3)_2}$$

$$\longrightarrow Li_n[-CH_2{-}CH_2{-}Al(CH_3)_2{-}]_n \xrightarrow{H_2O} CH_4 + C_2H_6.$$

Реакция между стиролом, ТЭА и калием в растворе ТГФ идет сложнее, приводя наряду с полимерным комплексом CCXV к алюмогетероциклу CCXVI. Обязательным продуктом реакции является тетраэтилалюминат калия. Образование ат-комплекса CCXVI начинается с димеризации

$$K + (C_2H_5)_3Al \cdot ТГФ + C_6H_5CH{=}CH_2 \longrightarrow KAl(C_2H_5)_4 +$$

$$+ \frac{1}{n} K_n\left[-CH_2{-}\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH}{-}Al(C_2H_5)_2{-}\right]_n \quad \text{CCXV} \quad + K^+\left[C_6H_5{-}\text{(цикл с Al}(C_2H_5)_2){-}C_6H_5\right]^- \quad \text{CCXVI}$$

$$\uparrow ТЭА$$

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + K \longrightarrow [C_6H_5\bar{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\bar{C}HC_6H_5]K_2$$

стирола под действием калия, что дает дикалиевое производное, которое далее реагирует с ТЭА. Строение обоих АОС подтверждается образованием при гидролизе этилбензола и 1,4-дифенилбутана.

Реакция образования ат-комплексов особенно обстоятельно была исследована для сопряженных диенов [251]. Установлено, что бутадиен реагирует с ТМА или ТЭА и натрием, литием или калием в ТГФ, превращаясь в ат-комплекс CCXVII, имеющий структуру алюмоциклопентана. Предложен следующий путь его образования. Как известно, щелочные металлы образуют с бутадиеном два типа продуктов взаимодействия: анион-радикал и дианион, причем последний существует в виде *транс*-изомера [253]. Естественным поэтому был вывод о том, что алюмоциклопентен может быть получен через анион-радикал, имеющий цисоидную конформацию [250, 251]. Далее следует взаимодействие с катионом R_2Al^+, который возникает в результате диссоциации алюминийтриалкила в ТГФ или эфире. Замыкание цикла в промежуточном соединении CCXVIII происходит под действием щелочного металла, передающего при этом электрон.

Роль растворителя эфирного типа отчетливо проявляется при сопоставлении исхода опытов в растворах ТГФ и бензола. В бензоле ТЭА практически не диссоциирует [254, 255]. Следствием этого является то, что реакция проходит только между дианионом и ТЭА, приводя к ат-комплексу, имеющему структуру диалюминобутена CCXIX. Указанные комплексы не являются единственными продуктами реакции. После гидролиза АОС были обнаружены 1,6-, 1,7- и 2,6-октадиены, образовавшиеся в результате присоединения бутадиена к дианиону и последующего гидролиза диметаллических производных.

Вместо щелочных металлов в качестве электронодонора может быть использован магний, который, как недавно было показано, в ТГФ реаги-

$$R_3Al \rightleftarrows R_2Al^+ + R^-$$

$\xrightarrow{M} [\ ]^- M^+ \xrightarrow{M} [\ ]\ M_2^+ \xrightarrow{C_4H_6}$

$\xrightarrow{R_2Al^+}$ AlR_2 (CCXVIII) $\xrightarrow{M} [\ \ ]^- M$ (CCXVII) $+ M_2 [R_3AlCH_2CH{=}CHCH_2{-}AlR_3]$ (CCXIX, $\xleftarrow{R_3Al}$) $+ M_2 [C_8H_{12}]^{2-}$ $\xrightarrow{H_2O}$

рует с 1,3-диенами. Например, из изопрена был получен диметилоктадиилмагний [256].

$$Mg + \text{изопрен} \xrightarrow{\text{ТГФ}} {}^-Mg\ldots Mg^-$$

В присутствии ТЭА реакция идет по уже описанной схеме, давая ат-комплексы алюмоциклопентанового типа CCXX. В эту реакцию были успешно вовлечены изопрен, 1,3-пентадиен, 2,3-диметилбутадиен, 2,4-гексадиен, 1,3-октадиен и 1,4-дифенилбутадиен, которые в ТГФ дали соответствующие комплексы.

$[\ldots Al(C_2H_5)_2]_2 Mg$ — CCXX: $R=CH_3$, $R^1=H, CH_3$

$[\ldots Al(C_2H_5)_2]_2 Mg$ — $R=CH_3, C_4H_9$

$[\ldots Al(C_2H_5)_2]_2 Mg$ — $R=CH_3, C_6H_5$

Гидролиз ат-комплексов протекает с образованием всех возможных моноолефинов, соотношение между которыми зависит от условий опыта. Например, после гидролиза изопренового комплекса были получены три метилбутена по следующей схеме:

$\overset{+}{Al} \xrightarrow{H_2O}$ $Al \leftarrow OH_2$ → $\overset{-}{Al}{-}OH \xrightarrow{H_2O}$; $\overset{-}{Al}{-}OH \xrightarrow{H_2O}$

$Al \leftarrow OH_2$ → $\overset{-}{Al}{-}OH \xrightarrow{H_2O}$; $\overset{-}{Al}{-}OH \xrightarrow{H_2O}$

Влияние растворителя на строение ат-комплексов отчетливо проявляется на примере реакции изопрена с ТИБА и литием, протекающей в бензольном растворе. Согласно патентным данным [257], взаимодействие реагентов идет очень легко, давая ат-комплекс, гидролизующийся с образованием 2,7-диметил-2,6-октадиена. Интересным, но практически не изученным свойством ат-комплексов алюмоциклопентенового типа является их способность к взаимодействию с галогеналкилами. Как видно из примера, приводимого ниже, эта реакция представляется весьма перспективной для синтеза олефинов [251].

$$2\,C_5H_8 + 2Li + 2AlR_3 \longrightarrow Li_2\left[R_3Al\text{—}C_{10}H_{16}\text{—}AlR_3\right] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow C_{10}H_{18} \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

$$\left[C_4H_6Al(C_2H_5)_2\right]Na + CH_3J \longrightarrow \left[(C_2H_5)_2Al\text{—}CH_2\text{—}\underset{}{CH(CH_3)}\text{—}CH{=}CH_2\right] + \left[(C_2H_5)_2Al\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH\text{—}C_2H_5\right] \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CH\text{—}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

Согласно патентным данным [258, 259], ат-комплексы могут быть использованы для синтеза производных Al-алкилалюмоциклопентена, что удается сделать действием на комплексы триалкилатами алюминия или алкилалюминийгалогенидами.

$$\left[C_4H_6Al(CH_3)_2\right]M + R_3Al \longrightarrow C_4H_6AlR + M\left[(CH_3)_2AlR_2\right],$$

$$\left[C_4H_6Al(CH_3)_2\right]M + R_2AlCl \longrightarrow C_4H_6AlR + MCl \cdot AlR(CH_3)_2.$$

В патентах [260, 261] описано получение производных циклопентена нового типа CCXXI путем взаимодействия сопряженных диенов с активированным алюминием в виде порошка или стружки и тетраалкилалюминатов щелочных металлов. Необходимым условием успешного протекания реакции является присутствие оснований Льюиса, таких, как третичные амины и эфиры. На примере изопрена и мирцена реакция может быть представлена приводимой ниже схемой. Последовательность стадий в патенте не обсуждается. Можно предположить, что металлический алюминий реагирует с диенами, давая как ион-радикал, так и дианионы.

CCXXI

($R = CH_3$, $CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2$; $R' = CH_3$, C_2H_5).

Высокая реакционная способность алюмоциклопентенов была показана на примере реакции с олефинами [261]. Так, этилен под давлением 50—60 *атм* при 160° С вступает в необычную реакцию образования производных 1-алкил-3-алкенилалюмоциклопентана (CCXXII). В патенте не предлагается схема реакции. Нам представляется наиболее вероятной следующая последовательность стадий, предусматривающая возможность существования открытой формы алюмоциклопентена CCXXIII. Последняя присоединяет этилен с образованием насыщенного алюмогетероцикла.

CCXXIII CCXXII

CCXXVI CCXXIV CCXXV

CCXXVII

[$R = i\text{-}C_4H_9$; $R' = CH_3$, $CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2$]

Интересно отметить, что согласно [261], можно миновать стадию получения алюмоциклопентенов, проводя реакцию между диеном, алюминием и ДИБАГ в диоксане, подавая под давлением этилен. Именно таким образом были получены соединения на основе изопрена, мирцена CCXXIV, CCXXV и 1,3-гексадиена CCXXVI. Если вместо этилена использовать такой активный олефин, как норборнен, то количественно образуется трициклический алюмогетероцикл CCXXVII.

Согласно данным Лемкуля с сотр. [252, 262, 263], ароматические углеводороды бензол и нафталин реагируют с алюмаланами и щелочными металлами в ТГФ, давая ат-комплексы CCXXVIII, CCXXIX.

CCXXVIII

CCXXIX

ГИДРО- И КАРБМЕТАЛЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Применению магнийорганических соединений в органическом синтезе посвящена практически необозримая литература [264]. Известна способность реагентов Гриньяра к присоединению к активированным двойным связям и ароматическим системам [264, 265]. Однако только в последние 10 лет были широко исследованы реакции присоединения органических соединений магния к олефинам, содержащим неактивированную двойную связь.

Формально рассмотрение этих реакций не должно входить в круг вопросов, обсуждаемых в настоящей монографии. Тем не менее ряд важных причин делают такое рассмотрение целесообразным. Главной причиной является близкое родство реакций алюминий- и магнийорганических соединений с олефинами. Весьма важно то обстоятельство, что толчком к развитию нового приложения магнийорганических соединений послужили успехи алюминийорганического синтеза и в первую очередь работы школы Циглера.

Именно Циглер с сотр. [266, 267] впервые показали, что производные диалкилмагния при 100° С под давлением присоединяют этилен, давая

полимерные МОС. Согласно данным [268], гидромагнирование олефинов протекает с низкими выходами. Так, гидрид магния, генерированный «*in situ*» из металла и водорода, присоединяет этилен, изобутилен и 1-октен, давая соответствующие магнийдиалкилы с выходами 4—13%. В реакции с этиленом наряду с диэтилмагнием образуются н.дибутил-, н.дигексил- и н.диоктилпроизводные магния.

Таким образом, уже на ранней стадии развития нового направления магнийорганического синтеза была четко показана возможность осуществления гидро- и карбмагнирования олефинов. Описан ряд примеров карбмагнирования олефинов насыщенными соединениями магния. Так, согласно патентным данным [269], реагенты Гриньяра под давлением присоединяют этилен.

$$nCH_2{=}CH_2 + RMgX \longrightarrow R(CH_2{-}CH_2)_nMgX.$$

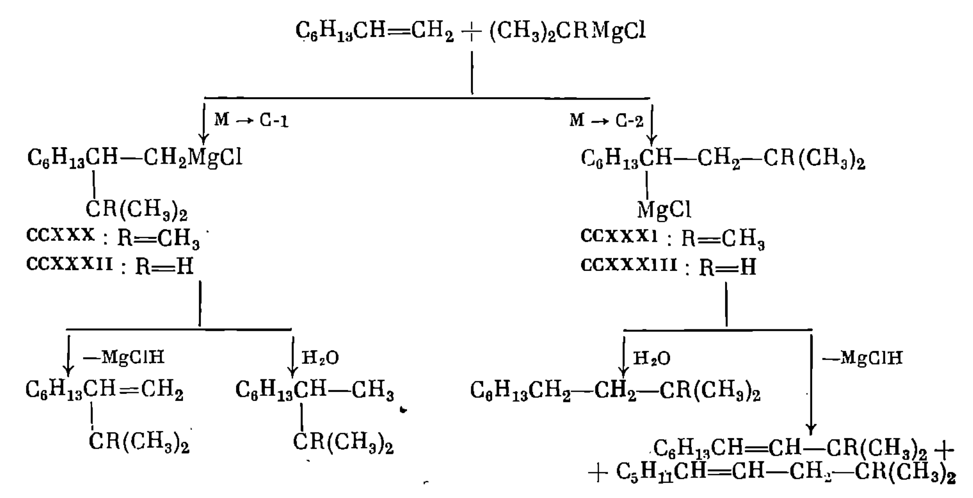
Лемкуль с сотр. [270] приводит данные, которые заслуживают большего внимания, чем патентные материалы. Было показано, что под давлением 35—85 *атм* этилен присоединяет изопропил- и трет.бутилмагнийхлориды. Подчеркивается, что первичные алкилмагнийгалогениды не присоединяются к олефинам.

$$CH_2{=}CH_2 + (CH_3)_2CRMgCl \longrightarrow (CH_3)_2CR{-}CH_2{-}CH_2MgCl \qquad (R = H, CH_3).$$

Зависимость региоселективности присоединения к несимметричным олефинам от строения реагента Гриньяра была обстоятельно исследована в работах [176, 271]. Реакция между 1-октеном и трет.бутилмагнийхлоридом протекает региоселективно с образованием преимущественно (98%) МОС CCXXX, тогда как выход изомера CCXXXI не превышает 2%. Пользуясь обозначением направления реакции, предложенным немецкими авторами, можно представить МОС CCXXX как результат присоединения остатка металла в положение C_2 (M → C-2). Соответственно реакция, приводящая к изомеру CCXXXI, должна быть обозначена как M → C-1.

Из предыдущего материала следует, что для реакции карбалюминирования наиболее характерным является направление присоединения по Марковникову (M → C-1). Исключение составил три(трет.бутил)алюминий, который присоединяется регриоспецифично по схеме M → C-2. Как видно, совершенно аналогично ведет себя трет.бутилмагнийхлорид. При нагревании МОС CCXXX до 120° С происходит отщепление гидридов магния (вероятно, смеси MgH_2 и MgHCl) с образованием *цис*- и *транс*-2,2-диметил-3- и 2,2-диметил-4-деценов.

Присоединение изопропилмагнийхлорида к октену проходит с меньшей региоселективностью, поскольку при гидролизе МОС были получены 2-метилдекан и 2,3-диметилнонан в соотношении 85 : 15. Отщепление гидридов магния при нагревании МОС CCXXXII, CCXXXIII дало 2-изопропил-1-октен, а также *цис*- и *транс*-2-метил-3- и 2-метил-4-децены. Необходимо указать, что выход *транс*-олефинов значительно превышает выход *цис*-изомеров. Например, соотношение выходов *цис*-2,2-диметил-3-децена, его *транс*-изомера, *цис*-2,2-диметил-4-децена и его *транс*-изомера характеризуется цифрами 1 : 30 : 8 : 132.



Присоединение бензилмагнийхлорида проходит региоспецифично с соблюдением правила Марковникова (М → С-1) [271]. Эти различия региоселективности и направления присоединения авторы объясняют с точки зрения индуктивности заместителей в магнийорганическом соединении. Была показана линейная зависимость между логарифмом соотношения продуктов М → С-2/М → С-1 и суммой констант Тафта заместителей в реагенте Гриньяра. Таким образом, можно представить следующие принципиальные схемы присоединения:

$\overset{\delta-}{CH_2}\cdots CH—C_6H_{13}$; $\overset{\delta+}{ClMg}$ —CH_2—C_6H_5 $\xrightarrow{M \to C\text{-}1}$ $CH_2—CH—C_6H_{13}$ (CH_2 — ClMg; CH — $CH_2—C_6H_5$)

$CH_2\cdots \overset{\delta+}{CH}—C_6H_{13}$; $(CH_3)_3C \cdots \overset{\delta-}{Mg}Cl$ $\xrightarrow{M \to C\text{-}2}$ $(CH_3)_3C—CH_2—CH(MgCl)—C_6H_{13}$

Реакция между стиролом и трет.бутилмагнийхлоридом региоспецифична и протекает исключительно по схеме М → С-2, давая МОС CCXXXIV. Присоединение изобутилмагнийхлорида идет аналогично, однако в этом случае образуется незначительное количество изомера CCXXXV.

$C_6H_5CH=CH_2 + (CH_3)_2CRMgCl \longrightarrow C_6H_5CH(MgCl)—CH_2—CR(CH_3)_2$ (CCXXXIV)

$\longrightarrow C_6H_5CH=CH—CR(CH_3)_2$ + (R = H, CH_3).

$C_6H_5C(CR(CH_3)_2)=CH_2 \longleftarrow C_6H_5CH(CR(CH_3)_2)—CH_2MgCl$ (CCXXXV)

Таблица 11

Направление присоединения различных реагентов Гриньяра к олефинам [271]

Олефин	RMgCl	T, °C	Время, час.	Выход олефина, %	Выход продуктов присоединения, %	
					M → C-1	M → C-2
1-Октен	$(CH_3)_2CHMgCl$	120	20	—	2,7	15,2
	$(CH_3)C_2H_5CHMgCl$	123	20	68	0,6	14,1
	$(CH_3)_3CMgCl$	123	7	27	1,5	65,6
	$C_6H_5CH_2MgCl$	123	24	—	79,3	0
Стирол	$(CH_3)_2CHMgCl$	90	20	—	0,2	55,2
	$(CH_3)_3CMgCl$	90	48	40	0	36,9

В табл. 11 представлены данные, характеризующие соотношение присоединения по правилу Марковникова (M → C-1) и M → C-2 в зависимости от строения олефина и реагента Гриньяра. Хотя эти данные исчерпывают примеры присоединения реагентов Гриньяра с насыщенными радикалами, перспективность синтетического использования реакции не вызывает сомнений.

Весьма обстоятельно изучены легко идущие присоединения аллилмагнийгалогенидов и симметричных диаллильных производных магния к олефинам и диенам. Однако, прежде чем рассмотреть эти реакции и обсудить их синтетические возможности, необходимо остановиться на свойствах МОС с непредельными радикалами.

Характерным отличием соединений указанного типа является внутримолекулярная координация металла с π-связью. Как было показано выше, устойчивость непредельных АОС зависит от расстояния между атомом металла и двойной связью. При благоприятных обстоятельствах координационное соединение является интермедиатом в ходе реакции циклизации. Склонность к циклизации еще более ярко проявляется у непредельных соединений Гриньяра. Образование циклического интермедиата было четко продемонстрировано при исследовании превращений гомоаллильных соединений магния [272, 273]. Как видно из приводимой ниже схемы, реакция 2-хлор-4-пентена с магнием дает реагент Гриньяра, который при обработке метоксиламином превращается в смесь двух аминов. Понять образование изомерного амина можно, предположив, что реакция идет через стадию циклизации.

MgCl → [циклопропил-MgCl] $\xrightarrow{CH_3ONH_2}$ NH_2 + NH_2

Это предположение находит подтверждение в опытах с меченым C_{14}-гомоаллилмагнийхлоридом. Судя по тому, что при окислении реагента Гриньяра образуются спирты с различным расположением метки, реакция идет через циклический интермедиат [274].

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{*}{C}H_2MgCl \longrightarrow \left[MgClCH_2{-}\triangle\overset{*}{C}H_2\right] \xrightarrow{O_2;\ H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{*}{C}H_2OH + CH_2{=}CH{-}\overset{*}{C}H_2{-}CH_2OH$$

Согласно данным Хилла с сотр. [274, 275], изомеризация реагента Гриньяра, полученного из 2-хлор-5-гексена, проходит в кипящем ТГФ, давая после гидролиза 3-метил-1-пентен в качестве главного продукта. Объяснить подобное течение реакции удается, если допустить образование циклобутанового соединения. Последнее претерпевает разрыв кольца с образованием изомерного реагента Гриньяра. Не менее убедителен опыт

с дейтерированным 1-пентенилмагнийхлоридом, который изомеризуется через циклобутановый интермедиат, давая после гидролиза 3,3-D_2-1-пентен [276].

Ряд вопросов, касающихся механизма изомеризации реагентов Гриньяра через циклические промежуточные соединения, обсуждены в работах [277—279] и недавно вышедшем обзоре [280].

Как показал Ричи с сотр. [281—284], устойчивые продукты циклизации могут быть получены из пентенильных и гексенильных реагентов Гриньяра. Например, при нагревании 6-хлор-1-гептена с магнием в ТГФ первоначально образующийся реагент Гриньяра циклизуется в соединение CCXXXVI, дающее после гидролиза *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопентан в соотношении 1 : 4 [281]. В более поздней публикации этих авторов сообщается, что выход *транс*-изомера более чем в 10 раз превышает выход *цис*-диметилциклопентана [282].

CCXXXVI

Вывод о преимущественном образовании *транс*-изомера кажется странным в свете известных данных о циклизации диэтил-1-метил-5-гексенилалюминия, который дает после гидролиза продуктов циклизации смесь *цис*- и *транс*-диметилциклопентанов в соотношении 72,3 : 27,7 [228]. Обратившись к проекциям Ньюмена, можно видеть, что гептенилмагнийхлорид будет вступать в реакцию в виде конформера CCXXXVII, тогда

Таблица 12

Относительные скорости циклизации ($v_{отн}$) непредельных реагентов Гриньяра [282]

Реагент Гриньяра	Продукты циклизации	$v_{отн}$	Реагент Гриньяра	Продукты циклизации	$v_{отн}$
X	CH_2X	1	X	CH_2X	69
X	CH_2X	24	X	CH_2X	2800

как конформер CCXXXVIII энергетически менее выгоден. Циклизация первого приводит к *цис*-МОС и далее к *цис*-диметилциклопентану. Действительно, Дрозд и Устынюк с сотр. [285] показали ошибочность выводов авторов работ [281, 282], найдя при анализе продуктов гидролиза обратное соотношение изомерных диметилциклопентанов.

Таким образом, циклизация непредельных МОС подчиняется тем же закономерностям, что и циклизация алюминийсодержащих олефинов. Сходство поведения соединений алюминия и магния проявляется также в зависимости скоростей циклизации от строения реактанта и размера цикла у продукта реакции. Как видно из табл. 12, скорости образования пятичленных циклов гораздо выше, чем скорость циклизации, приводящей к производным циклогексана [282].

Циклизации подвержены алленовые [283] и ацетиленовые [284] реагенты Гриньяра, превращение которых происходит в соответствии со

следующими схемами:

Высокая реакционная способность аллильных производных магния в реакциях карбметаллирования была использована для разработки целого ряда интересных подходов к синтезу алифатических и циклоалифатических олефинов. Наиболее крупные работы в этом направлении выполнены Лемкулем с сотр. [286—288]. Весьма просто протекают реакции этилена с аллил- и металлилмагнийхлоридами, приводящие к образованию соответствующих непредельных реагентов Гриньяра с выходами 40—80%. Присоединение к 1-октену идет с более умеренными выходами [286].

($R = H, CH_3$; $R' = H, C_6H_{13}$).

Как известно [288], аллильные реагенты Гриньяра в ходе реакций могут частично или полностью претерпевать аллильную перегруппировку.

Приведенные примеры относятся к соединениям магния, перегруппировка которых не приводит к изменению скелета. Можно ожидать, что в случае несимметричных реагентов Гриньяра вследствие протекания изменений скелета будут образовываться изомерные продукты присоединения к олефинам. Действительно, была показана зависимость степени изомеризации исходного аллильного реагента Гриньяра от условий реакции. Так, в реакцию с этиленом, протекающую при 50° С и давлении до 45 *атм*, кротилмагнийхлорид вступает только в изомерной форме, тогда как с 1-октеном реакция идет по обоим направлениям [286].

Аналогично ведет себя пренилмагнийхлорид в реакции присоединения этилена [286].

Лемкуль и Райнер [270, 286] впервые показали возможность проведения реакции карбметаллирования с участием диаллилмагниевых соединений. В частности, одним из интересных примеров является реакция этилена с (2,7-диметил-2,6-октадиендиил)димагнием, который легко можно получить прямым взаимодействием металлического магния с изопреном в растворе ТГФ [289, 290]. Общая схема реакций будет выглядеть следующим образом:

Следует рассмотреть вопросы, связанные с региоселективностью присоединения аллилмагнийгалогенидов к α-олефинам и стереохимией образующихся продуктов. Как уже говорилось, присоединение аллилмагнийхлоридов к 1-октену протекает по схеме М → С-1. Это правило сохраняется для тех случаев, когда реакция проводится в избытке углеводорода как растворителе. Если применять растворители эфирного типа (эфир, ТГФ, диоксан), то в ряде случаев наблюдается нарушение региоспецифичности. Например, реакция 1-октена с кротилмагнийхлоридом, согласно более поздним данным [271], идет с образованием заметных количеств продуктов присоединения по схеме М → С-2. Таким образом, можно представить следующую более полную схему реакции:

($R = H, CH_3, C_6H_{13}$).

Хотя этот пример заставляет считаться с возможностью сложного протекания реакции α-олефинов с аллилмагнийгалогенидами, тем не менее, как правило, региоселективность присоединения к алифатическим α-олефинам всегда достаточно высока (табл. 13). Как видно из таблицы,

Таблица 13

Направление присоединения аллилмагнийгалогенидов к α-олефинам [271, 288, 291]

Олефин	RMgCl	T, °C	Время, час.	Выход продуктов присоединения, %	
				M → C-1	M → C-2
Пропилен	$CH_2{=}CHCH_2MgCl$	60	20	100	0
	$CH_2{=}CHCH_3CH_2MgCl$	120	40	100	0
1-Октен	$CH_2{=}CHCH_2MgCl$	80	48	100	0
	$CH_2{=}CHCH_3CH_2MgCl$	85	25	99,5	0,5
	$CH_3CH{=}CHCH_2MgCl$	70	17	69	31
	$CH_3CH{=}CHCH(MgCl)CH_3$	123	24	96—99	1—4

наиболее заметно нарушение региоспецифичности в реакциях присоединения кротилмагнийхлорида. Интересно отметить, что региоспецифичность нарушается в том случае, когда реактив Гриньяра вступает в реакцию после аллильной перегруппировки. Таким образом, соотношение продуктов присоединения 69 : 31, указанное в таблице, относится к образованию соединений CCXXXIX, CCXL, на долю которых приходится до 95% продуктов реакции. Что касается присоединения кротилмагнийхлорида к 1-октену без предварительной аллильной перегруппировки, то оно идет региоспецифично, давая исключительно МОС CCXLI. Реакция по схеме M → C-2, приводящая к МОС CCXLII, не была зафиксирована.

Удельный вес присоединения без аллильной перегруппировки реагента Гриньяра обычно весьма невелик (2—20%) и зависит от строения олефина и условий реакции. В работе [286] приводятся данные, характеризующие указанную зависимость. Так, при 100° C в ряду этилен, пропилен, 1-октен соотношение между продуктами присоединения кротилмагнийхлорида типа CCXXXIX и CCXLI составляет соответственно 27 : 1, 4,7: 1, 5 : 1. Зависимость этого же присоединения от температуры для реакции кротилмагнийхлорида с этиленом выражается следующими цифрами: 25° C — 53 : 1, 60° — 40 : 1, 100° C — 27 : 1 [288]. Как видно, с повышением температуры вероятность вхождения неизомеризованной формы кротилмагнийхлорида в реакцию присоединения заметно повышается. Соединения типа CCXLI обычно образуются в виде смеси *цис*(Z)- и *транс*(E)-изомеров, соотношение между которыми хотя и зависит от условий реакции и строения исходного олефина, однако, как правило, бывает в пользу *цис*(Z)-олефинов.

Присоединение 1-метил-2-бутенилмагнийхлорида к 1-октену отличается высокой региоселективностью: по схеме M → C-1 реагирует более 95% реагента Гриньяра. Строение его таково, что аллильная перегруппировка не приводит к изменению скелета. Интересно, что в этом случае пришлось столкнуться с образованием *эритро*- и *трео*- продуктов присоединения, каждый из которых, в свою очередь, может иметь Z- или E-геометрию двойной связи. Гидролиз реакционной смеси привел к получению шести

Таблица 14

Направление присоединения аллильных соединений магния к стиролу в эфирном растворе [271, 291]

RMgCl	T, °C	Время, час.	Время продуктов присоединения, %	
			M → C-1	M → C-2
$CH_2{=}CH{-}CH_2MgCl$	100	24	22	78
$CH_3CH{=}CHCH_2MgCl$	80	15	11	89
$CH_2{=}C(CH_3)CH_2MgCl$	100	10	21	79
$CH_3CH{=}CHCH_3CHMgCl$	100	10	15,5	84,5
$(CH_3)_2C{=}CHCH_2MgCl$	100	5	1	99

углеводородов, строение которых ясно из схемы:

$(R = C_6H_{13})$.

Региоселективность присоединения аллилмагнийгалогенидов к стиролу ниже, чем в реакциях насыщенных реагентов Гриньяра со стиролом. Предпочтительным направлением присоединения является M → C-2 [271]. Как видно из данных табл. 14, соотношение продуктов присоединения зависит от строения реагента Гриньяра.

Реакция стирола с аллил- и металлилмагнийгалогенидами не осложняется образованием изомеров из-за аллильной перегруппировки, давая в каждом случае смесь двух углеводородов с общим выходом около 50%. Главными продуктами реакции являются изомерные 5-фенил-1-пентены [291].

$(R{=}H, CH_3)$.

Присоединение кротилмагнийхлорида к стиролу идет через стадию аллильной перегруппировки с образованием трех соединений, два из которых являются диастереоизомерами, а третий — структурным изомером. Отмечается, что реакцию лучше всего проводить в эфирном растворе, поскольку в бензоле скорость присоединения значительно ниже, а в ТГФ происходит полимеризация стирола.

Преобладающим направлением реакции является образование соединения, дающего при гидролизе 3-метил-5-фенил-1-пентен. Соотношение *эритро*- и *трео*-изомеров может несколько изменяться в зависимости от температуры и продолжительности опыта, причем выход *эритро*-изомера в 2—4 раза выше [288].

В реакциях аллильных реагентов Гриньяра с моноолефинами было констатировано протекание ряда процессов более глубокого превращения продуктов присоединения. Так, например, среди продуктов гидролиза МОС, полученных в результате реакции между аллилмагнийхлоридом и 1-октеном, были идентифицированы 1,3-диметил-5-гексилциклогексан и 4,6-диметил-1-додецен. Их образование можно связать с протеканием последовательного присоединения двух молекул аллилмагнийхлорида к 1-октену. Получающееся при этом димагнийпроизводное CCXLIII либо гидролизуется в алифатический олефин, либо претерпевает внутримолекулярную циклизацию. Продукт последнего превращения имеет циклическую структуру CCXLIV и дает при гидролизе диметилгексилциклогексан [287].

CCXLIII

CCXLIV

(R=C_6H_{13}).

Еще легче происходит циклизация непредельного МОС, образующегося в результате присоединения кротилмагнийхлорида к стиролу. Как сле-

дует из работы [288], выход продукта циклизации растет по мере увеличения продолжительности реакции и может достигнуть 45%.

$(R = C_6H_{13})$.

Согласно [270, 288], циклизация с образованием производных циклопентана в ряде случаев становится одним из главных направлений. Например, октадиендимагний присоединяет этилен, давая на первой стадии МОС CCXLV. Последнее вследствие спонтанной циклизации превращается в МОС, гидролиз которого приводит к 1-винил-2-метил-3-этилциклопентану. Присоединение второй молекулы этилена к CCXLV, приводящее к димагнийпроизводному CCXLVI и далее к 3,6-диэтил-1,7-октадиену, проходит в малой степени.

CCXLV

CCXLVI

Как указывалось выше, изомеризация непредельных МОС весьма часто проходит через стадию образования неустойчивых производных циклобутана. Согласно данным Лемкуля с сотр. [288, 292], могут быть созданы условия, позволяющие получать стабильные циклобутильные производные магния. Эти исключительно интересные результаты открывают новые пути синтеза редких циклических структур. Например, при продолжительном нагревании в эфирном растворе кротилмагнийхлорида и 1-октена была получена смесь МОС, гидролиз которой дал с общим выходом 46% смесь двух C_{12}-углеводородов. На долю описанного ранее 3,4-диметилдецена приходится 70%. Вторым продуктом является 1,2-диметил-3-гексилциклобутан, путь образования которого ясен из схемы.

$(R = C_6H_{13};\ X = MgCl,\ H)$.

О том, насколько сложно протекают подобные реакции, можно судить по результатам тщательного анализа продуктов гидролиза МОС, получившихся при взаимодействии пренилмагнийхлорида с 1-октеном. Реакция идет по двум направлениям, давая непредельные МОС, циклизация которых приводит к четырем стереоизомерным соединениям, гидролизую-

щимся с образованием соответствующих триметилгексилциклобутанов [287].

(R=C_6H_{13}; X=MgCl, H).

В связи с проблемой образования производных циклобутана при циклизации МОС отдельного обсуждения заслуживают реакции бицикло[2,2,1]-гептена с аллилмагнийгалогенидами, подробно изученные в работах [270, 288, 289, 292].

Согласно [270], норборнен количественно присоединяет металлилмагний хлорид, давая после гидролиза МОС CCXLVII 2-металлилнорборнан. Присоединение кротилмагнийхлорида вследствие аллильной перегруппировки приводит к МОС CCXLVIII, гидролизующемуся в соответствующий норборнан. Исключительно высокая реакционная способность норборненовой двойной связи, отмеченная в опытах с АОС, была недавно использована для синтеза аллилтрициклодеценов CCXLIX из дициклопентадиена и аллилмагнийхлорида [293].

CCXLVII

CCXLVIII

CCXLIX

Реакции присоединения протекают очень быстро и легко. Так, соединения CCXLIX были получены в результате трехчасового нагревания реагентов при 125° С. Увеличение продолжительности реакции приводит к циклизации. Например, МОС CCXLVIII, будучи выдержано 48 час. при 40° С, с высоким выходом превращается в смесь двух стереоизомер-

ных МОС, содержащих циклобутановое кольцо CCL, CCLI. Об этом можно судить по образованию при гидролизе диметилтрицикло[4,2,1,$0^{2,5}$]нонанов. Таким образом, присоединение алкенилмагнийгалогенидов к норборнену есть *цис*-процесс, протекающий стереоспецифично, вероятно, с *экзо*-стороны. Циклизация идет нестереоспецифично, хотя соотношение между МОС CCL, CCLI в пользу первого из них (65%).

Устойчивость циклобутановых МОС сильно зависит от температуры. Вполне стабильные при 40° С они при 80° С изомеризуются с раскрытием последовательно двух циклов. Зафиксировать образование МОС CCLII не удается вследствие мгновенной изомеризации в производное циклопентана CCLIII. Характерно, что гидролиз последнего дает два углеводорода, один из которых является продуктом аллильной перегруппировки, протекающей при гидролизе [288, 292]. Образование циклобутанового МОС в реакции норборнена с металлилмагнийхлоридом наблюдать непосредственно не удалось, однако его образование в качестве интермедиата надежно доказывается строением продуктов реакции.

Главным направлением реакции между указанными реагентами при 85° С является образование продуктов превращения МОС CCLIV, возникающего путем изомеризации циклического интермедиата. Приводимая ниже схема свидетельствует о сложности реакции. Так, C_{11}-углеводороды представлены не только метилизопропенилнорборненом, но и диалкенилциклопентанами. Однако реакция не останавливается на этой стадии, поскольку высокая реактивность норборнена позволяет ему присоединять циклопентановое МОС CCLV. Это ответвление приводит к C_{18}-углеводородам CCLVI, отличающимся геометрией двойной связи. Реакция идет далее с образованием C_{25}-углеводородов, структура которых не устанавливалась. Соотношение углеводородов $C_{11} : C_{18} : C_{25}$ составляет 1 : 3 : 0,7, общий выход продуктов не менее 60% [287, 292].

MgCl ⇄ MgCl ⇄ MgCl $\xrightarrow{H_2O}$

CCLIV

MgCl $\longrightarrow$ MgCl $\xrightarrow{H_2O}$ +

CCLV

H_2O

цис, транс

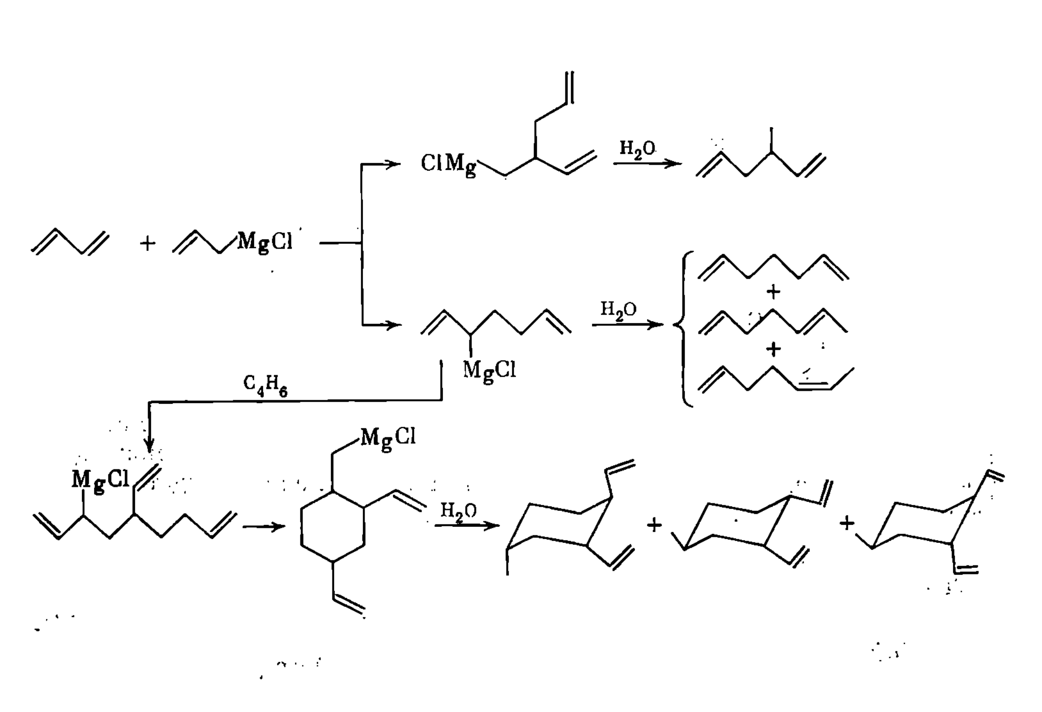
CCLVI

Весьма интересно протекает присоединение аллилмагнийгалогенидов в сопряженных диенах. Первое, что необходимо отметить, — это более мягкие условия реакции по сравнению с карбалюминированием. Реакция протекает очень сложно, выход продуктов зависит от соотношения реагентов. Например, если аллилмагнийхлорид и бутадиен в соотношении 1 : 1,2 взаимодействуют при 60° С в течение 24 час., то образуются линейные МОС, гидролиз которых приводит к получению 3-метил-1,5-гексадиена, 1,6-гептадиена и *цис-* и *транс*-1,5-гептадиенов. Таким образом, карбмагнирование проходит как по схеме М → С-1, так и М → С-2. Правда, первое направление более чем в 2 раза предпочтительнее, о чем можно судить по соотношению продуктов гидролиза.

Избыток бутадиена (1 : 2,2) и более жесткие условия реакции (85° С) способствуют протеканию вторичных процессов, заключающихся в присоединении бутадиена к непредельным МОС и последующей циклизации новых магнийтриенов в производные циклогексана. Последнее является смесью стереоизомеров, поскольку при его гидролизе были получены *е,е,е-*, *а,е,а-* и *е,а,а*-1,2-дивинил-4-метилциклогексаны в соотношении 10 : 28 : 62 (см. стр. 91).

Несколько сложнее проходит реакция металлилмагнийхлорида с избытком бутадиена. Из-за стерических препятствий, вносимых метильной группой, циклизация МОС CCLVII замедляется, следствием чего является повышение удельного веса конкурирующей реакции присоединения следующей молекулы бутадиена. В результате образуется магнийтетраен, который циклизуется в МОС CCLVIII, дающее при гидролизе 1-метил-2,4-дивинил-6-(3-метил-3-бутенил)циклогексан [291].

Менее подробно исследовано взаимодействие металлилмагнийхлорида с изопреном и алленом. Известно лишь, что в результате гидролиза МОС



MgCl

C_4H_6, C_5H_8

ClMg R

R

CCLVII

C_4H_6

MgCl

ClMg

R

R

H_2O

R

MgCl

H_2O

CCLVIII

R

R

($R = H, CH_3$).

были получены соответственно 1,1-диметил-2,4-дивинилциклогексан и 1,1-диметил-3,5-диметиленциклогексан. Путь образования первого углеводорода ясен из предыдущей схемы. Что касается схемы реакции аллена, то она выглядит следующим образом:

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_2MgCl \xrightarrow{CH_2=C=CH_2} ClMgCH_2C(=CH_2)CH_2C(CH_3){=}CH_2 \xrightarrow{CH_2=C=CH_2} ClMgCH_2C(=CH_2)CH_2C(=CH_2)CH_2C(CH_3){=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{1-метил-1-(хлормагнийметил)-3,5-диметиленциклогексан} \xrightarrow{H_2O} \text{1,1-диметил-3,5-диметиленциклогексан}$$

Исключительная перспективность применения реакции карбметаллирования в синтетической практике не нуждается в особой рекомендации. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении представляется весьма желательным.

ЛИТЕРАТУРА

1. *K. Ziegler, H. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider.* Lieb. Ann., **589**, **91** (1954).
2. *K. Ziegler, H. Gellert.* Lieb. Ann., **567**, 184 (1950).
3. *K. Ziegler.* Англ. пат. 763824 (1956); C. A., 52, 1203 (1958).
4. *K. Ziegler.* Angew. Chem., **64**, 323, 330 (1952).
5. *K. Ziegler.* Brennstoff-Chemie, **33**, 193 (1952).
6. *K. Ziegler.* Пат. ФРГ 917006 (1954).
7. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко.* Авт. свид. 112349 (1958); Бюлл. изобр., № 3 (1958).
8. Пат. США 2794819 (1957); C. A., **51**, 12961b (1957).
9. Пат. ФРГ 956956 (1957); C. A., **53**, 14004d (1959).
10. Англ. пат. 757925 (1957).
11. Пат. США 2872470 (1959); C. A., 53, 7014g (1959).
12. Англ. пат. 789236 (1957); C. A., **52**, 11893e (1958).
13. *T. Wartnik, H. Schlesinger.* J. Am. Chem. Soc., **75**, 835 (1953).
14. Пат. США 2839555 (1958); C. A., **52**, 13777c (1958).
15. Пат. ФРГ 956580 (1957); C. A., **53**, 14004e (1959).
16. Англ. пат. 757524 (1957); C. A., **51**, 9673e (1957).
17. *F. Sato, Sh. Sato, M. Sato.* J. Organomet. Chem., **122**, C25 (1976).
18. *J. Schwartz, J. A. Labinger.* Angew. Chem., 88, 402 (1976).
19. *K. Zeigler, H. Gellert, K. Zosel, H. Lehmkuhl, W. Pfohl.* Angew. Chem., **67**, 424 (1955).
20. *K. Ziegler.* Angew. Chem., **68**, 721, 727 (1956).
21. *K. Ziegler.* Experientia, Suppl., II, 274 (1955).
22. *K. Ziegler, H. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl, K. Zosel.* Lieb. Ann., **629**, 1 (1960).
23. *F. Hall, H. Nash.* J. Jnst. Petr. Technologist, **23**, 679 (1937); C. Z., I, 3030 (1938).
24. *F. Hall, A. Nach.* Chem. Zentr., I, 2111 (1939).
25. Пат. США 2271956 (1942); C. A., **36**, 3513 (1942).
26. *А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич.* В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, т. 10. М., Госхимиздат, 1961, с. 209.
27. *А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик.* Методы элементоорганической химии. Бор. Алюминий. М., «Наука», 1964, с. 283.
28. *Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель.* Комплексные металлоорганические катализаторы. М., «Химия», 1969.
29. *А. Ф. Попов, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Жигач.* Хим. пром., **1966**, 27.
30. *А. Ф. Жигач, А. Ф. Попов, А. Д. Вишневский, Н. Н. Корнеев.* Хим. пром., **1961**, 27.
31. Англ. пат. 835555 (1960); C. A., **54**, 24401d (1960).
32. Пат. США 2886581 (1959); C. A., **53**, 18865f (1959).
33. Пат. США 3016396 (1962); C. A., **57**, 8616i (1962).
34. Англ. пат. 834379 (1960); C. A., **54**, 22363a (1960).

35. Фр. пат. 1404544 (1965); С. А., 64, 8236 (1966).
36. Фр. пат. 1384907 (1965); С. А., 63, 13315 (1965).
37. Пат. ФРГ 1216304 (1966); С. А., 65, 3906 (1966).
38. Пат. ФРГ 1221636 (1966); С. А., 65, 15424 (1966).
39. Пат. США 3207772—3207774 (1965); С. А., 63, 18148—149 (1965).
40. Пат. США 3259644 (1966); С. А., 65, 8959 (1966).
41. Пат. США 3470223 (1969); С. А., 72, 12865 (1970).
42. Пат. США 3651114 (1969); РЖХим, 1Н66П (1973).
43. Пат. США 3652621 (1970); РЖХим, 1Н67П (1973).
44. Пат. США 3687994 (1970); РЖХим, 13Н110П (1973).
45. Фр. пат. 1482790 (1966); РЖХим, 23Н2П (1975).
46. Пат. США 3696161 (1970); РЖХим, 17Н107П (1973).
47. Пат. США 3766234 (1970); РЖХим, 19Н108П (1974).
48. Пат. США 3770789 (1971); РЖХим, 19Н109П (1974).
49. Пат. США 3786080 (1971); РЖХим, 3Н76П (1975).
50. Пат. США 3712923 (1971); РЖХим, 23Н80П (1973).
51. Пат. ФРГ 2361988 (1973); РЖХим, 7Н145П (1976).
52. Англ. пат. 1374378 (1973); РЖХим, 22Н122П (1975).
53. Пат. ПНР 64038 (1967); РЖХим, 15Н102П (1973).
54. *А. Ф. Жигач*, *Д. С. Стасиневич*. Химия гидридов. Л., «Химия», 1969.
55. *А. Ф. Попов*, *Н. Н. Корнеев*, *А. Ф. Жигач*. Хим. пром., 1969, 99.
56. *Л. М. Антипин*, *А. Ф. Жигач*, *Е. И. Ларионов*, *А. Ф. Попов*. Хим. пром., 1963, 97.
57. *А. Ф. Попов*, *Н. Н. Корнеев*, *А. Ф. Жигач*. Хим. пром., 1966, 24.
58. *А. Ф. Жигач*, *А. Ф. Попов*, *Н. Н. Корнеев*. Авт. свид. 237891 (1969); Бюлл. изобр., № 46 (1969).
59. Фр. пат. 1134878 (1957); С. А., 51, 12129 (1957).
60. Фр. пат. 1322590 (1963); С. А., 60, 546 (1964).
61. *А. М. Сладков*, *В. А. Маркевич*, *И. А. Явич*, *Л. К. Лунева*. Труды НИИСС, вып. 1, 110 (1958).
62. Пат. США 3686250 (1969); РЖХим, 13Н111П (1973).
63. Пат. США 3557174 (1969); РЖХим, 22Н119П (1971).
64. Фр. пат. 1179056 (1959).
65. Яп. пат. 42825 (1970); РЖХим, 15Н103П (1973).
66. *H. Benn*, *J. Brandt*, *G. Wilke*. Lieb. Ann., 1974, 189.
67. *В. П. Юрьев*. Докт. дисс. М., ИНХС АН СССР, 1975.
68. Англ. пат. 926699 (1963); С. А., 59, 4059 (1963).
69. *G. Greker*, *G. Egle*. Makromol. Chem., 64, 68 (1963).
70. Пат. США 2786860 (1957); С. А., 51, 12130a (1957).
71. *В. П. Юрьев*, *А. В. Кучин*. Изв. АН СССР, серия хим., 1977, 252.
72. *K. Ziegler*, *H. Martin*, *F. Krupp*. Lieb. Ann., 629, 14 (1960).
73. Голл. пат. 6612262 (1966); С. А., 67, 64515 (1967).
74. Фр. пат. 1482790 (1967); С. А., 68, 49732 (1968).
75. Пат. США 3389161 (1967); С. А., 69, 67523 (1968).
76. *F. Asinger*, *B. Fell*, *F. Theissen*. Chem. Ber., 100, 937 (1967).
77. Англ. пат. 1132377 (1968); С. А., 70, 19538 (1969).
78. Пат. ФРГ 1270558 (1968); С. А., 70, 29045 (1969).
79. Фр. пат. 1505234 (1967); С. А., 70, 29044 (1969).
80. Бельг. пат. 630673 (1963); С. А., 61, 1757 (1964).
81. Бельг. пат. 660205 (1965); С. А., 64, 4936 (1966).
82. *K. Ziegler*, *F. Krupp*, *K. Zosel*. Lieb. Ann., 629, 241 (1960).
83. *А. В. Кучин*. Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1976.
84. *В. П. Юрьев*, *А. В. Кучин*, *Т. О. Яковлева*, *Г. А. Толстиков*. ЖОХ, 44, 2089 (1974).
85. *В. П. Юрьев*, *Г. А. Толстиков*, *А. В. Кучин*, *Т. О. Яковлева*. III Советско-индийский симпозиум по химии природных соединений. Тезисы докладов. Ташкент, «Фан», 1973, с. 179.
86. *H. Brown*, *G. Zweifel*. J. Am. Chem., Soc., 89, 561 (1967).
87. *V. P. Yurjev*, *A. V. Kuchin*, *I. M. Salimgareeva*, *I. A. Gailunas*, *T. O. Yakovleva*, *F. G. Yusupova*, *G. A. Tolstikov*, *S. R. Rafikov*. Preprints of papers presented of the I European conference on organometallic chemistry. Poland, Jablonna/Warsaw, 1976, p. 42.
88. *S. P. Acharya*, *H. C. Brown*, *A. Suzuki*, *S. Nozawa*, *M. Itoh*. J. Org. Chem., 34, 3015 (1969).

89. *K. Ziegler, W. Kroll, W. Larbig, O. Steudel.* Lieb. Ann., **629**, 53 (1960).
90. *K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel.* Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
91. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко.* Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1507.
92. *G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longe, F. Bernardini.* J. Am. Chem. Soc., **81**, 2561 (1959).
93. Пат. ГДР 14123 (1958).
94. Пат. США 2835689 (1958); С. А., **53**, 1148h (1959).
95. Фр. пат. 1134878 (1957); С. А., 51, 12129i (1957).
96. Пат. ФРГ 1038043 (1958); С. А., 53, 1148h (1959).
97. *J. Eisch, R. Husk.* J. Organomet. Chem., **64**, 41 (1974).
98. *K. Ziegler, H. Lehmkuhl.* Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, vol. XIII/4. Stuttgart, Thieme-Verlag, 1970, S. 152.
99. *K. Egger.* Helf. Chim. Acta, **55**, 1502 (1972).
100. *K. Egger.* J. Chem. Soc., Farad. I, 68, 1017 (1972).
101. *K. Egger, A. Cocks.* Trans. Faraday Soc., **67**, 2629 (1971).
102. *A. Cocks, K. Egger.* J. Chem. Soc., Farad. I, **68**, 423 (1972).
103. *K. Egger.* Jut. J. Chem. Kinetics, 1, 459 (1969).
104. *K. Egger, A. Coocks.* J. Am. Chem. Soc., **94**, 1810 (1972).
105. *K. Egger.* J. Chem. Soc., A, **1971**, 3603.
106. *Г. Ф. Бродовская.* Канд. дисс. М., ИНХС АН СССР, **1974**.
107. *Г. Ф. Бродовская.* В кн.: Нефть и газ. М., изд. МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1974, с. 155.
108. *G. Giacomelli, L. Lardicci, P. Pino.* J. Organomet. Chem., **33**, 105 (1971).
109. *Н. Ф. Ланскова, Л. И. Ильясова, А. У. Баишева, Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер.* Изв. АН СССР, серия хим., **1974**, 648.
110. *W. Smith, T. Wartik.* J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 629 (1967).
111. *L. Lardicci, G. Giacomelli, P. Salvadors P. Pino.* J. Am. Chem. Soc., **93**, 5794 (1971).
112. *P. Pino, L. Lardicci, P. Palagi, G. Giacomelli.* Chim. Ind. (Milan), **50**, 355 (1968).
113. *L. Lardicci, G. Giacomelli, P. Salvadori, P. Pino.* Chim. Ind. (Milan), **52**, 82 (1970).
114. *L. Lardicci, L. Lucarini, P. Palagi, P. Pino.* J. Organomet. Chem., **4**, 341 (1965).
115. *K. Ziegler, H. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll, W. Kroll.* Lieb. Ann., **629**, 121 (1960).
116. Фр. пат. 2086718 (1970); С. А., **77**, 101867h (1972).
117. Пат. США 3499057 (1965); С. А., 72, 99987у (1970).
118. Пат. США 3663647 (1969); С. А., **77**, 100688p (1972).
119. Пат. США 3775456 (1969); С. А., 75, 48415q (1974).
120. Яп. пат. 6282 (1966); С. А., 84, 45809w (1976).
121. *R. Rienäcker, G. Gothel.* Angew. Chem., **79**, 862 (1967).
122. *R. Schimpf, P. Heimbach.* Chem. Ber., **103**, 2122 (1970).
123. *F. Asinger, B. Fell, R. Janssen.* Chem. Ber., **97**, 2515 (1964).
124. *F. Asinger, B. Fell, R. Osberghaus.* Chem. Ber., **104**, 1332 (1971).
125. *F. Asinger, S. Warwel, B. Fell.* Chem. Ber., **103**, 855 (1970).
126. *H. Höver, H. Mergard, F. Korte.* Lieb. Ann., **685**, 89 (1965).
127. *R. Rienäcker.* Chimia, **27**, 97 (1973).
128. *R. Rienäcker, G. Ohloff.* Angew. Chem., **73**, 240 (1961).
129. *Go Hata, A. Mijake.* J. Org. Chem., 28, 3237 (1963).
130. *T. Dolzine, J. Oliver.* J. Organomet. Chem., **78**, 165 (1974).
131. *А. А. Антонов, Н. С. Наметкин, В. И. Сметанюк.* Нефтехимия, **12**, 857 (1972).
132. *С. С. Шаванов.* Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1975.
133. *С. С. Шаванов, У. М. Джемилев, Г. А. Толстиков.* Изв. АН СССР, серия хим., **1974**, 214.
134. *R. Polster.* Lieb. Ann., 654, 20 (1962).
135. *S. Warwel, W. Laar.* Lieb. Ann., **1975**, 642.
136. *J. Eisch, R. Husk.* J. Org. Chem., 31, 3419 (1966).
137. *В. П. Юрьев, Г. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков.* ЖОХ, 42, 2459 (1972).
138. *Г. А. Гайлюнас.* Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1976.
139. *В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, Г. А. Гайлюнас.* В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1972, с. 31.
140. Пат. США 3476789 (1966); РЖХим, 1Н137П (1971).
141. *Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, С. С. Шаванов.* Изв. АН СССР, серия хим., 1975, 1872.

142. Пат. США 2826598 (1952); С. А., 52, 7352i (1958).
143. *Л. И. Захаркин*, *Л. А. Савина*, *Л. М. Антипин*, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 966.
144. *Л. И. Захаркин*, *Л. А. Савина*. Изв. АН СССР, серия хим., **1967**, 78.
145. *H. Hoberg*, *H. Martin*, *R. Rinäcker*, *K. Zosel*, *K. Ziegler*. Brennstoff-Chem., **50**, 217 (1969).
146. *Н. Н. Коренев*, *С. З. Швиндлерман*, *Л. И. Редкин*. Высокомолек. соед., **7**, 1604 (1965).
147. *С. З. Швиндлерман*, *А. В. Топчиев*, *Н. Н. Корнеев*, *А. Ф. Попов*. Авт. свид. 158678 (1962); Бюлл. изобр., № 40 (1963).
148. *J. Eisch*, *R. Husk*. J. Organomet. Chem., 4, 415 (1965).
149. *K. Ziegler*, *H. Lehmkuhl*. Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, vol. XIII/4. Stuttgart, Thieme-Verlag, 1970, S. 144.
150. *A. Stefani*, *P. Pino*. Helv. Chim. Acta, **55**, 1110 (1972).
151. *W. Kroll*, *B. Hudson*. J. Organomet. Chem., **28**, 205 (1971).
152. *И. М. Салимгареева*. Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1973.
153. *В. П. Юрьев*, *И. М. Салимгареева*, *Г. А. Толстиков*, *С. Р. Рафиков*, *В. И. Хвостенко*. ДАН СССР, **203**, 1097 (1972).
154. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*, *З. Н. Парнес*, *Д. Н. Курсанов*. Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1518.
155. *В. П. Юрьев*, *Г. А. Толстиков*, *И. М. Салимгареева*, *А. В. Кучин*, *В. И. Хвостенко*. ЖОХ, **43**, 2071 (1973).
156. *H. Lehmkuhl*. Lieb. Ann., **719**, 40 (1968).
157. *K. Ziegler*. Brennstoff-Chem., **35**, 321 (1954).
158. Пат. ФРГ 878560 (1950); Chem. Zentr., 622 (1954).
159. Пат. ФРГ 917006 (1951); Chem. Zentr., 5179 (1955).
160. *А. Т. Меняйло*, *И. А. Каган*. Хим. пром., **1973**, 491.
161. *А. Т. Меняйло*, *Б. И. Голованенко*, *В. К. Голубев*, *А. Я. Яковлева*. Хим. пром., **1965**, 251.
162. *H. Wesslau*. Lieb. Ann., **629**, 198 (1960).
163. *А. Т. Меняйло*. Высшие жирные спирты. М., «Химия», 1970, с. 208.
164. *K. Ziegler*, *W. Kroll*. Lieb. Ann., **629**, 167 (1960).
165. Бельг. пат. 553721 (1956).
166. *В. К. Голубев*, *В. Н. Мельников*, *А. Т. Меняйло*. Хим. пром., **1974**, 253.
167. *K. Egger*, *A. Cocks*. J. Am. Chem. Soc., **94**, 1810 (1972).
168. *А. А. Антонов*, *Н. С. Наметкин*, *В. И. Сметанюк*. Нефтехимия, 9, 722 (1969).
169. Пат. США 3476788 (1966); РЖХим, 2Н110П (1971).
170. *W. Pfohl*. Lieb. Ann. **629**, 207 (1960).
171. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 166.
172. *J. Hay*, *P. Hooper*, *J. Robb*. Trans. Faraday Soc., **66**, p. 8, 2045 (1970).
173. *P. Allen*, *R. Lough*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **1973**, 2087.
174. *P. Allen*, *J. Hay*, *G. Jones*, *J. Robb*. Trans. Faraday Soc., **63**, p. 7, 1636 (1967).
175. *P. Allen*, *A. Byers*, *R. Lough*. J. Chem. Soc., Dalton, **1972**, 479.
176. *H. Lehmkuhl*, *O. Olbnysch*, *D. Reiner*, *G. Schomburg*, *D. Henneberg*, Lieb. Ann., **1975**, 145.
177. Пат. США 3373214 (1966); С. А., **68**, 95396 (1968).
178. *J. Eisch*, *Shui Jan Yue Liu*. J. Organomet. Chem., 21, 285 (1970).
179. *J. Eisch*, *N. Burlinson*, *M. Boleslawski*. J. Organomet. Chem., **111**, 137 (1976).
180. *J. Eisch*, *N. Burlinson*. J. Am. Chem. Soc., 98, 753 (1976).
181. *K. Ziegler*, *H. Gellert*, *E. Holzkamp*, *G. Wilke*, *E. Duck*, *W. Kroll*. Lieb. Ann., **629**, 172 (1960).
182. Пат. ФРГ 964642 (1953); Chem. Zentr., 13493 (1957).
183. Пат. ФРГ 1001981 (1953); С. А., 53, 20912a (1959).
184. Пат. ГДР 13326 (1954); Chem. Zentr., 6109 (1958).
185. *J. Eisch*, *M. Foxton*. J. Organomet. Chem., **12**, P33 (1968).
186. Пат. США 2695327 (1954); С. А., 50, 1073 (1956).
187. *И. И. Письман*, *И. М. Черникова*, *М. А. Далин*, *П. К. Тактаров*, *Ю. А. Агаджанов*. Хим. пром., **1967**, 328.
188. *З. С. Калашникова*, *А. Т. Меняйло*, *А. М. Сладков*. Труды НИИСС, вып. 2, 262 (1960).
189. *И. М. Черникова*, *И. И. Письман*, *М. А. Далин*. Азерб. хим. ж., № 6, 35 (1965).
190. *K. Ziegler*. Bull. Soc. chim. France, **1956**, 1.
191. Яп. пат. 4939242 (1966); РЖХим, 16Н5П (1975).

192. Пат. США 3478124 (1969); C. A., 72, 54711n (1970).
193. Пат. США 3510539 (1970); C. A., 73, 76638s (1970).
194. *K. Egger*. Trans. Faraday Soc., 64, p. 9, 2638 (1971).
195. Chem. Eng. Progress, 57, N 5, 19 (1961).
196. *B. Bogdanovic*, *G. Wilke*. Brennstoff-Chem., 49, 323 (1968).
197. *В. Ш. Фельдблюм*, *Л. Д. Мясникова*, *А. М. Кутьин*, *С. И. Крюков*, *М. И. Фарберов*. Нефтехимия, 5, 493 (1965).
198. *C. Baas*, *J. Vlugter*. Brennstoff-Chem., 45, 161, 258, 295, 321 (1964).
199. *С. И. Крюков*, *А. М. Кутьин*, *Г. П. Комиссарова*, *Л. Д. Мясникова*, *М. И. Фарберов*. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1964, 821.
200. *В. Ш. Фельдблюм*, *Г. П. Комиссарова*, *Л. Д. Мясникова*, *С. И. Крюков*, *М. И. Фарберов*. Нефтехимия, 3, 13 (1963).
201. *В. Ш. Фельдблюм*, *Л. Д. Мясникова*, *С. И. Крюков*, *М. И. Ферберов*. Нефтехимия, 4, 257 (1964).
202. Англ. пат. 824002 (1959); C. A., 54, 6548 (1960).
203. Англ. пат. 853187 (1960); C. A., 55, 23341 (1961).
204. Англ. пат. 876680 (1961); C. A., 57, 8435 (1962).
205. Пат. США 2871276 (1959); C. A., 53, 16595 (1959).
206. Пат. США 3009972 (1959); C. A., 56, 8559 (1962).
207. Пат. США 3104269 (1963); C. A., 59, 14181 (1963).
208. Пат. ФРГ 1178419 (1964); C. A., 61, 15973 (1964).
209. *А. М. Сладков*, *Л. К. Лунева*, *В. Н. Чернов*, *Б. А. Смирнов*. Труды НИИСС, вып. 4, 38 (1961).
210. *А. М. Сладков*, *Л. К. Лунева*, *В. Н. Чернов*, *И. Я. Явич*. Труды НИИСС, вып. 2, 276 (1960).
211. Англ. пат. 775384 (1957); C. A., 52, 12893 (1958).
212. *K. Ziegler*, *H. Lehmkuhl*. Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, vol. XIII/4. Stuttgart, Tieme-Verlag, 1970, S. 197.
213. *В. П. Юрьев*, *А. В. Кучин*, *Т. О. Яковлева*, *Т. Ю. Иванова*, *Г. А. Толстиков*. ЖОХ, 46, 2559 (1976).
214. *G. Giacomelli*, *R. Menicagli*, *L. Lardicci*. J. Chem. Soc., Perkin I, 1976, 1904.
215. Бельг. пат. 572233 (1962).
216. *M. Sudzuki*. J. Fuel Soc. Japan, 41, 114 (1962).
217. *О. Н. Бабаев*, *С. Д. Мехтиев*, *А. А. Бахшизаде*, *Ю. Г. Камбаров*. Азерб. хим. ж., № 4, 41 (1964).
218. *О. Н. Бабаев*, *С. Д. Мехтиев*, *А. А. Бахшизаде*, *Ю. Г. Камбаров*, *Н. В. Аниханова*, Азерб. хим. ж., № 5, 38 (1965).
219. *С. Д. Мехтиев*, *О. Н. Бабаев*, *Ю. Г. Камбаров*. Нефтехимия, 8, 50 (1968).
220. *И. В. Гармонов*, *К. К. Чевычалова*. Авт. свид. 117460 (1959); Бюлл. изобр., № 2, 1959.
221. Яп. пат. 2662 (1959); C. A., 53, 18862 (1959).
222. Яп. пат. 1362 (1958); РЖХим, 15Н13П (1964).
223. *K. Ziegler*, *H. Lehmkuhl*. Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, vol. XIII/4. Stuttgart, Thieme-Verlage, 1970, S. 198.
224. *В. Ш. Фельдблюм*, *Н. В. Обещалова*. Усп. хим., 37, 1835 (1968).
225. *K. Ziegler*. In: Organomettallic Chemistry. Ed. H. Zeiss. N. Y., Reinhold Publ. Corp., 1960.
226. *R. Rienäcker*, *G. Göthel*. Angew. Chem., 79, 862 (1967).
227. *А. А. Антонов*, *Г. Ф. Бродовская*, *Н. С. Наметкин*, *В. И. Сметанюк*. Нефтехимия, 15, 264 (1975).
228. *A. Stefani*. Helv. Chim. Acta, 57, 1346 (1974).
229. *Г. А. Толстиков* и др. Изв. АН СССР, серия хим., 1974, 1207.
230. *В. П. Юрьев*, *И. М. Салимгареева*, *А. В. Кучин*, *Г. А. Толстиков*. В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1972, с. 7.
231. *В. П. Юрьев*, *Г. А. Толстиков* и др. ДАН СССР, 215, 1397 (1974).
232. *Г. А. Толстиков*, *В. П. Юрьев*, *И. М. Салимгареева*, *А. В. Кучин*. Изв. АН СССР, серия хим., 1974, 1631.
233. *K. Egger*. Lieb. Ann., 1975, 521.
234. *P. Chum*, *S. Wilson*. Tetrahedron Lett., 1976, 1257.
235. Фр. пат. 1351716 (1964); C. A., 60, 13164 (1964).
236. *E. Marcus*, *D. Mac Peek*, *S. Tinsley*. J. Org. Chem., 36, 381 (1971).
237. *H. G. Nüssel*. Dissertation. Hamburg, Ruhr-Universität Bochum, 1970.

238. *В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева* и др. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, № 2, М., «Наука», 1975, с. 314.
239. *А. В. Кучин, Т. О. Яковлева, Т. Ю. Иванова.* Сб. «Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия. Уфа, изд. БФ АН СССР, 1975, с. 40.
240. *В. П. Юрьев, Ф. Г. Юсупова* и др. ЖОХ, **47**, 1430 (1977).
241. *G. Wilke, P. Heimbach.* Lieb. Ann., **727**, 183 (1969).
242. *Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева, А. В. Кучин, Б. М. Лерман.* Авт. свид. 476246 (1973); Бюлл. изобр., № 25 (1975).
243. *Р. Шнейдер.* VII Мировой нефтяной конгресс. М., «Химия», 1970, 209 с.
244. Пат. ФРГ 1960051 (1969); РЖХим, 13С389 (1973).
245. *E. Marcus, D. Mac Peek, S. Tinsley.* J. Org. Chem., **34**, 1931 (1969).
246. *E. Baker, H. Sisler.* J. Am. Chem. Soc., **75**, 5193 (1953).
247. *K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster, H. Lehmkuhl.* Angew. Chem., **67**, 213 (1955).
248. *K. Ziegler, E. Holzkamp.* Lieb. Ann., **605**, 93 (1957).
249. *D. Hurd.* J. Org. Chem., **13**, 711 (1948).
250. *H. Lehmkuhl.* Angew. Chem., **78**, 675 (1966).
251. *H. Lehmkuhl, J. Culikovic, H. Nehl.* Lieb. Ann., **1973**, **666**.
252. *H. Lehmkuhl, H. Nehl.* Lieb. Ann., **1973**, **659**.
253. *Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков.* Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, кн. 1. М., «Наука», 1971, 516 с.
254. *H. Lehmkuhl, H. Kobs.* Lieb. Ann., **719**, 11 (1968).
255. *E. Bonitz.* Chem. Ber., **88**, 742 (1955).
256. Пат. ФРГ 1618308 (1967); С. А., **69**, 67563 (1968).
257. Пат. ФРГ 1292848 (1966).
258. Пат. США 3773714 (1971); РЖХим, 23Н149П (1974).
259. Пат. США 3755400 (1971); РЖХим, 16Н161П (1974).
260. Пат. США 3631065 (1968); РЖХим, 20Н189П (1972).
261. Пат. США 3641084 (1969); РЖХим, 23Н99П (1972).
262. *H. Lehmkuhl.* Lieb. Ann., **719**, 20 (1968).
263. *H. Lehmkuhl.* Chimia, **24**, 182 (1970).
264. *С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов.* Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. М., Изд-во АН СССР, 1963.
265. *R. Fuson.* Advances Organomet. Chem., vol. 1. New York — London, Acad. Press, 1964, p. 221.
266. *K. Ziegler.* Пат. ФРГ 883067 (1950); С. А., **52**, 12457 (1958).
267. *K. Ziegler.* Пат. ФРГ 889229 (1950); С. А., **52**, 12457 (1958).
268. *H. Podall, W. Foster.* J. Org. Chem., **23**, 1848 (1958).
269. Пат. США 3597487 (1969); С. А., **75**, 118398 (1971).
270. *H. Lehmkuhl, D. Reinehr,* J. Organomet. Chem., **34**, 1 (1972).
271. *H. Lehmkuhl, W. Bergstein, D. Henneberg* et al. Lieb. Ann., **1975**, 1176.
272. *M. Silver, P. Shaefer* et al. J. Am. Chem. Soc., **82**, 2646 (1960).
273. *D. Patel, C. Hamilton, J. Roberts.* J. Am. Chem. Soc., **87**, 5144 (1965).
274. *E. Hill, H. Richey, T. Ress.* J. Org. Chem., **28**, 2161 (1963).
275. *E. Hill, J. Davidson.* J. Am. Chem. Soc., **86**, 4663 (1964).
276. *E. Hill, Hwei Ru Ni.* J. Org. Chem., **36**, 4133 (1971).
277. *E. Hill, R. Theissen, A. Doughty, R. Miller.* J. Org. Chem., **34**, 3681 (1969).
278. *E. Hill, R. Theissen, K. Taucher.* J. Org. Chem., **34**, 3061 (1969).
279. *A. Maerker, R. Geus.* Chem. Ber., **106**, 773 (1973).
280. *А. К. Прокофьев.* Усп. хим., **45**, 1061 (1976).
281. *H. Richey, T. Rees.* Tetrahedron Lett., 1966, 4297.
282. *W. Kossa, T. Rees, H. Richey.* Tetrahedron Lett., **1971**, 3455.
283. *H. Richey, W. Kossa.* Tetrahedron Lett., **1969**, 2313.
284. *H. Richey, A. Rothman.* Tetrahedron Lett., **1968**, 1457.
285. *В. Н. Дрозд, Ю. А. Устынюк* и др. ЖОХ, **39**, 1991 (1969).
286. *H. Lehmkuhl, D. Reinehr.* J. Organomet. Chem., **25**, C47 (1970).
287. *H. Lehmkuhl, D. Reinehr, G. Schomburg* et al. Lieb. Ann., **1975**, 103.
288. *H. Lehmkuhl, D. Reinehr, D. Henneberg* et al. Lieb. Ann., **1975**, 119.
289. *J. Nordlander, J. Roberts.* J. Am. Chem. Soc., **81**, 1769 (1959).
290. Пат. ФРГ 1618303 (1967); С. А., **69**, 67563 (1968).
291. *R. Schimpf, P. Heimbach.* Chem. Ber., **103**, 2122 (1970).
292. *H. Lehmkuhl, D. Reinehr.* J. Organomet. Chem., **57**, 29 (1973).
293. Пат. США 3916017 (1973); РЖХим, 16Н149П (1976).

ГЛАВА II

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АЦЕТИЛЕНАМИ

В отличие от олефинов, для которых представляется возможным четкое разграничение двух основных типов реакций с АОС, ацетилены весьма часто реагируют очень сложно, давая продукты, образовавшиеся в результате параллельного протекания двух и более реакций. Это обстоятельство делает более целесообразным рассматривать реакции ацетиленов в зависимости от типа АОС и структуры самих субстратов. Рассмотрим вкратце типы реакций, протекающих между ацетиленами и АОС. Необходимо сразу отметить, что исследовались триалкилаланы, триарилаты алюминия и диалкилалюминийгидриды.

Для триалкилалатов и триарилатов алюминия характерны реакции карбалюминирования (*а*), металлирования (*б*), восстановления (*в*). Продукты карбалюминирования могут вступать в реакцию со следующей молекулой ацетилена, давая 1,3-диеновые системы (*г*). Необходимо упомянуть еще одну реакцию так называемого непрямого металлирования. Эта реакция протекает при взаимодействии винильного АОС, полученного по схемам *а* или *г*, и молекулы ацетилена.

$$\mathrm{RC{\equiv}CR + R'{-}al \xrightarrow{a} (R)(R')C{=}C(R)(al)},$$

$$\mathrm{RC{\equiv}CH + R'{-}al \xrightarrow{б} RC{\equiv}C{-}al + R'H},$$

$$\mathrm{(R)(R')C{=}C(H)(al) + RC{\equiv}CH \xrightarrow{б} (R)(R')C{=}C(R)(H) + RC{\equiv}C{-}al},$$

$$\mathrm{RC{\equiv}CR \xrightarrow{в} RCH{=}CHR},$$

$$\mathrm{(R)(R')C{=}C(R)(al) + RC{\equiv}CR \xrightarrow{г} (R)(R')C{=}C(R){-}C(R){=}C(R)(al)}.$$

Диалкилалюминийгидриды также реагируют с ацетиленами в нескольких направлениях: гидроалюминирования с присоединением одной (*д*) или двух (*е*) молекул гидрида, металлирования (*ж*) и межмолекулярного алюминирования (*г*).

$$\mathrm{RC{\equiv}CR + alH \xrightarrow{д} (R)(H)C{=}C(R)(al)},$$

$$RCH{=}C\begin{matrix}R\\ \\ al\end{matrix} + alH \xrightarrow{е} R{-}CH_2{-}C(R)(al){-}al,\qquad RC{\equiv}CH + alH \xrightarrow{ж} R{-}C{\equiv}C{-}al.$$

Региоспецифичность и региоселективность реакций в каждом конкретном случае определяются структурными и электронными факторами.

РЕАКЦИИ ТРИАЛКИЛ- И ТРИАРИЛАЛАНОВ

Ацетилен

Прогнозы о возможности взаимодействия ацетилена с ТЭА были высказаны еще Циглером, практическое осуществление этой реакции описано в работе [1], где показано, что ацетилен при 40—60° С взаимодействует с ТЭА, образуя диэтил-1-бутенилалюминий (I). АОС I димерно в бензоле, ассоциация объясняется соседством диалкилалюминиевой группы с двойной связью [1]. Оно представляет собой лабильное соединение, которое при гидролизе дает 67,2% этана, 28,6% 1-бутена и 4,2% бутана. Все попытки перегнать АОС I под вакуумом не увенчались успехом, поскольку при 150° С оно диспропорционируется до ТЭА и высокомолекулярного продукта, структура которого не была установлена. Некоторые сведения о фрагментах последнего можно получить из следующих данных. Если вещество I выдержать в течение одного часа при 150—170° С, то в продуктах гидролиза находятся уже в значительных количествах 2-этил-1-бутен, 3-метилпентан, 3-гептен, 2-этил-1-гексен. Характерно, что варьируя условия загрузки I, можно резко изменять соотношение между продуктами гидролиза. Наличие в довольно большом количестве 2-этил-1-бутена позволило авторам работы [1] предположить о двойном присоединении al-C_2H_5-группы к двойной связи бутенильного остатка с образованием II.

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{AlR_3} \underset{R}{\overset{H}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{al}{\overset{H}{}} \xrightarrow{D_2O} \underset{R}{\overset{H}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{D}{\overset{H}{}}$$

I : R = C_2H_5; III : R = i-C_4H_9.

$$alCH{=}CH{-}C_2H_5 \xrightarrow{ТЭА} al{-}\underset{al}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{C_2H_5}{\underset{|}{CH}}{-}C_2H_5 \xrightarrow{ROH} CH_3{-}\underset{C_2H_5}{\underset{|}{CH}}{-}C_2H_5$$

II

$$\downarrow -ТЭА$$

$$al{-}CH{=}C(C_2H_5)_2 \xrightarrow{ROH} CH_2{=}C(C_2H_5)_2$$

ТИБА присоединяется к ацетилену при 20° С с образованием диизобутил(4-метилпентенил)алюминия (II). Исследование продуктов гидролиза показывает, что на один атом Al приходится 2 моля изобутана 1 моль 4-метил-1-пентана. ТМА и ДЭАХ не вступают в реакцию с ацетиленом ввиду их собственной ассоциации [1].

Стереохимически присоединение алюминийтриалкилов к ацетилену представляет собой *цис*-процесс, что было убедительно доказано образованием *цис*-1-D-1-алкенов при дейтеролизе АОС I, III [1—3].

Высшие АОС три(3-циклогексенилэтил)алюминий и три(3-метил-4,6-гептадиенил)алюминий при 20° С в растворе гексана легко присоединяют один моль ацетилена с образованием АОС IV, V. Исследование продуктов гидролиза показало, что на каждые два моля 3-этилциклогексена и 3-метил-4,6-гептадиена приходится по 1 молю соответственно 3-бутенил-3-циклогексена и 5-метил-1,3,8-нонатриена. Диеновая сопряженная система АОС V в этом процессе остается незатронутой, и поэтому этот метод рекомендуется для увеличения алифатических полиеновых олефинов на винильный фрагмент [4].

$[\ldots]_3Al \xrightarrow{CH\equiv CH}$ IV ($HC=CH$, AlR_2) $\xrightarrow{H_2O}$ … (R = … CH_2).

$[\ldots]_3Al \rightarrow$ V (H, AlR'_2) $\xrightarrow{H_2O}$ … (R′ = … CH_2).

Монозамещенные ацетилены

При взаимодействии монозамещенных ацетиленов с триалкилатами и арилатами алюминия одновременно могут протекать несколько конкурирующих процессов: прямое металлирование (замещение), карбалюминирование (присоединение), восстановление, взаимодействие продуктов карбалюминирования с исходными ацетиленами. То или иное направление реакции зависит от условий проведения процесса, используемого АОС, типа применяемого растворителя. Варьируя эти параметры, можно направить процесс по одному из этих направлений.

Монозамещенные ацетилены по сравнению с самим ацетиленом имеют повышенную кислотность ацетиленового протона, что и обусловливает специфику протекания реакции. Так, фенилацетилен при взаимодействии с эквимольными количествами ТМА, ТЭА ТПА и ТИБА при 110° С в ароматических растворителях вступает только в реакцию прямого металлирования, давая с высокими выходами (фенилэтинил)диалкилалюминийорганические соединения VI [5, 6]. Большинство из них является высокоплавкими кристаллическими веществами.

В аналогичных условиях протекает реакция ТМА с нафтилацетиленом, образуя 1-нафтилэтинилдиметилалюминий [5].

Наряду с основными продуктами типа VI образуется незначительное количество продуктов восстановления и карбалюминирования. Так, среди продуктов реакции фенилацетилена и ТФА были выделены 1,1-дифенилэти-

лен (3,8%) и *транс*-стильбен (2,2%), а из фенилацетилена и ТМА — стирол (9%) и *транс*-1-пропенилбензол (7%) [6]. Эти данные свидетельствуют о протекании следующих превращений:

$$R'C{\equiv}CH + AlR_3 \longrightarrow R_2AlC{\equiv}CR' + RH \qquad (R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i\text{-}C_4H_9, C_6H_5; \; R' = C_6H_5, C_{10}H_8).$$

$$C_6H_5C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{ТФА}} C_6H_5C(\text{al}){=}CHC_6H_5 + (C_6H_5)_2C{=}CH{-}\text{al} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$$

$$C_6H_5C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{ТМА}} C_6H_5C{\equiv}C{-}\text{al} + C_6H_5C(\text{al}){=}CH{-}CH_3$$

Снижение температуры реакции до 70° С приводит к резкому снижению выходов продуктов прямого металлирования и соответственно увеличению содержания в смеси веществ, образующихся при карбалюминировании. Проведение реакции между фенилацетиленом и ТЭА без растворителя или в углеводородах дает диэтил(2-фенилэтинил)алюминий (VI, $R = C_2H_5$) и *транс*-α-этилстирол (VII, $R = C_2H_5$) с выходом 50 и 30% соответственно. Аналогично протекает реакция фенилацетилена с ТПА [5, 6]. ТИБА реагирует с фенилацетиленом с образованием 41% диизобутил(2-фенилэтинил)алюминия, 33% стирола, 26% *транс*-β-изобутилстирола.

$$C_6H_5C{\equiv}CH + AlR_3 \longrightarrow (C_6H_5)(R_2Al)C{=}C(H)(R)$$

$$\longrightarrow \underset{\text{VI}}{C_6H_5C{\equiv}CAlR_2} \quad + \quad \underset{\text{VII}}{(C_6H_5)(H)C{=}C(H)(R)} \quad + \quad (C_6H_5)(H)C{=}C(H)(H) \qquad (R{=}C_2H_5, C_3H_7, i\text{-}C_4H_9).$$

Следует заметить, что инден — углеводород, близкий по кислотным свойствам к фенилацетилену, металлируется ТФА в бензольном растворе в очень незначительной степени [7]. Таким образом, не только кислотность влияет на выход продуктов металлирования. Образование только *транс*-β-алкилстиролов VII свидетельствует о *цис*-стереоспецифичном и региоселективном протекании реакции присоединения [5—7].

Как известно, термины «региоспецифичность» и «региоселективность» реакций присоединения и элиминирования получили в литературе широкое распространение начиная с 1968 г. [8]. Они служат как бы дополнением терминов «стереоспецифичность» и «стереоселективность» при описании ориентационного или направленного преимущества в *цис*- или *транс*-стереоспецифичном присоединении и элиминировании. Так, под региоспецифичностью реакции подразумевается преимущественное направление образования связи, т. е. направление реакции, а под региосе-

лективностью — существенное преобладание одного ориентационного изомера в стереоспецифическом процессе.

Вопрос о структуре продукта металлирования фенилацетилена ТФА был предметом дискуссии. По мнению австралийских авторов [9, 10], дифенил(фенилэтинил)алюминий в растворах димерен, а его структура VIII представлялась в виде четырехугольника, в котором мостиковая алленовая группа перпендикулярна оси Al — Al. Однако, используя метод рентгеноструктурного анализа, американские авторы [11] показали, что димер АОС IX является почти правильным прямоугольником, в котором группировка Al—C≡CH прямолинейна, а атомы алюминия связаны с α-углеродами.

VIII

1,207 Å

$91,73^{0}$

IX

Именно с помощью структуры IX, как считают авторы [11], можно объяснить превращения, протекающие при нагревании димерного АОС. Гидролиз «красной соли» — продукта, образующегося после нагревания димера,— дает 1,1-дифенилэтилен, а дейтеролиз приводит к 1,1-дифенил-2,2-дидейтероэтилену. Была предложена следующая схема превращений:

$(R=C_6H_5)$.

Алифатические монозамещенные ацетилены также могут вступать в реакцию металлирования. Проведение реакции при комнатной температуре между AlR_3 и 1-гексином, 1-гептином и 1-октином ведет к получению продуктов «непрямого металлирования» X (~85—90%) и соответствующих олефинов XI, XII. Присоединение протекает нерегиоспецифично. Образование продуктов XI, XII следует рассматривать как результат реакции взаимодействия продуктов *цис*-присоединения XIII, XIV с исходными ацетиленами. Доля соединений XIII, XIV увеличивается с повышением температуры реакции приблизительно от 10% при 20° С до 35% при 125° С.

$$R'C{\equiv}CH + AlR_3 \longrightarrow \underset{\text{XIII}}{\overset{R_2Al\qquad R}{\underset{H\qquad R'}{C{=}C}}} + \underset{\text{XIV}}{\overset{R\qquad AlR_2}{\underset{H\qquad R'}{C{=}C}}}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{X}}{R_2AlC{\equiv}CR'} \qquad \underset{\text{XI}}{\overset{H\qquad R}{\underset{H\qquad R}{C{=}C}}} \qquad \underset{\text{XII}}{\overset{R\qquad H}{\underset{H\qquad R'}{C{=}C}}} \qquad H_2C{=}CH_2$$

$(R' = n\text{-}C_4H_9,\ C_5H_{11},\ C_6H_{13};\ R = C_2H_5,\ C_3H_7,\ i\text{-}C_4H_9)$.

В табл. 1 приведены результаты опытов по взаимодействию некоторых монозамещенных ацетиленов и АОС. Как видно из таблицы, отношение продуктов присоединения XIII, XIV составляет независимо от температуры 1,2 : 1,0. И только применение ТИБА сдвигает это равновесие в сторону образования XIV.

Таблица 1

Выход продуктов реакции 1-алкинов с аланами (AlR_3 : алкин = 1 : 1, время 20 час.) [12]

Реагенты	T, °C	Выход продуктов реакции, %				
		X	XIII	XIV	этилен	XIII : XIV
1-Гептин + ТЭА	20	89,1	4,4	3,9	2,6	1,13 : 1
	85	71,6	12,6	10,3	6,5	1,22 : 1
	125	58,2	20,9	17,6	3,3	1,19 : 1
1-Гептин + ТИБА	20	45,1	1,6	8,6	44,1 *[1]	1,5 : 3
1-Октин + ТЭА	20	85,6	5,5	4,6	4,3	1,19 : 1
	50	82,6	6,8	6,0	4,7	1,14 : 1

*[1] Изобутилен.

Столь резкое отличие ТИБА от других АОС объясняется тем, что применение этого АОС позволяет получать довольно большое количество продуктов восстановления, и в продуктах гидролиза уже наблюдается практически равное соотношение продуктов восстановления и металлирования. Так, при взаимодействии ТИБА с алифатическими 1-алкинами, имеющими разветвленные радикалы различной структуры типа XV, без растворителя при 25° С были получены сложные смеси АОС, после гидролиза которых идентифицированы в каждом случае исходный алкин XV, соответствующий ему олефин XVI и продукты карбалюминирования XVII и XVIII. Необходимо подчеркнуть, что реакция димеризации, которая должна была привести к 1,3-диенам XIX, не отмечалась. Общая

схема превращений ацетиленов выглядит следующим образом [13]:

$$\underset{XV}{RR'CH{-}C{\equiv}CH} \underset{H_2O}{\overset{AlR''_3}{\rightleftarrows}} RR'CH{-}C{\equiv}C{-}AlR''_2 + R''H$$

$$XV \xrightarrow{AlR''_2H} RR'CH{-}CH{=}CH{-}AlR''_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{XVI}{RR'CH{-}CH{=}CH_2}$$

$$RR'CH{-}CH{=}CH{-}AlR''_2 \xrightarrow{RR'CH{-}C{\equiv}CH} RR'CH{-}C{\equiv}C{-}AlR''_2 + RR'CH{-}CH{=}CH_2$$

$$RR'CH{-}C{\equiv}CH \cdot AlR''_3 \rightarrow RR'CH{-}C(R''){=}CH{-}AlR''_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{XVII}{RR'CH{-}C(R''){=}CH_2}$$

$$RR'CH{-}C{\equiv}CH \cdot AlR''_3 \rightarrow RR'CH{-}C(AlR''_2){=}CH{-}R'' \xrightarrow{H_2O} \underset{XVIII}{RR'CH{-}CH{=}CH{-}R''}$$

$$RR'CH{-}C(R''){=}CH{-}AlR''_2 + RR'CH{-}C{\equiv}CH \rightarrow \underset{XIX}{RR'CH{-}C(R''){=}CH{-}CH{=}C(AlR''_2){-}CHRR'}$$

($R{=}C_2H_5$, C_3H_7, i-C_3H_7, t-C_4H_9; $R'{=}CH_3$; $R''{=}i$-C_4H_9).

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, стерические факторы, т. е. степень разветвленности радикала, существенно влияют на направление реакции алкинов с ТИБА. Преобладающими направлениями являются металлирование и восстановление, тогда как удельный вес реакций карбалюминирования невысок, а схема димеризации совсем не реализуется.

Авторы работы [13], исследовавшие реакцию ТИБА с оптически активным (+)(S)-3,4-диметил-1-пентином, нашли, что она протекает без рацемизации. Ацетилен, вернувшийся из реакции после разложения продукта металлирования, а также продукт карбалюминирования XX имели оптическую активность, близкую к активности исходного алкина. На основании этих данных был сделан вывод, что реакция ТИБА с ацетиленами начинается с образования π-комплекса XXI, так как по условиям реакции невозможно сохранение конфигурации хирального атома углерода, соседнего с тройной связью. Из предлагаемой схемы остается неясной причина предпочтительного образования олефинов типа XVIII по сравнению с продуктами «правильного» присоединения ТИБА XVII. Если промежуточный комплекс XXI ответствен за обе реакции карбалю-

Таблица 2

Выход продуктов реакции ТИБА с 1-алкинами типа $\mathrm{R(CH_3)CH{-}C{\equiv}CH}$ [13]

R	T, °C	Алкин : ИБА	Конверсия (после 40 час.), %	Выход продуктов реакции, %			
				XIV	XV	XVI	XVII
C_2H_5	25	1 : 1	94	39,8	47,0	1,9	9,9
C_3H_7	25	1 : 1	97	36,2	48,5	0,7	14,6
i-C_3H_7	25	1 : 1	100	56,9	34,9	Следы	8,3
t-C_4H_9	25	1 : 1	100	82,6	15,1	То же	2,3
C_2H_5	25	1 : 2	98	49,8	37,4	1,9	10,1
C_2H_5	25	2 : 1	92	30,5	48,8	2,9	13,1
C_2H_5	0	1 : 1	21	43,3	45,9	1,2	8,7
C_2H_5	40	1 : 1	100	34,4	46,5	3,0	12,5

минирования, то группировка $Al(i\text{-}C_4H_9)_2$ должна атаковать концевой атом углерода легче, чем углеродный атом, соседствующий с объемной алкильной группой. В связи с этим стерические факторы должны вызвать повышение выхода соединений типа XVII по сравнению с XVIII, а не наоборот. Четко представляя это, авторы [9] не отрицают и более сложной схемы процесса, которая может включать взаимодействие π-комплекса XXI с другой молекулой исходного продукта.

Изучены кинетические закономерности и механизм реакции монозамещенных ацетиленов с AlR_3. В качестве модели для этих исследований была избрана реакция между ТЭА и фенилацетиленом. Считается установленным, что в этом процессе имеют место две реакции. Во-первых, металлирование, которое протекает как бимолекулярная реакция по уравнению

$$^1/_2\,(C_2H_5)_6Al_2 + C_6H_5C{\equiv}CH \longrightarrow (C_2H_5)_2Al{-}C{\equiv}CC_6H_5 + C_2H_6.$$

Эта реакция второго порядка между димерным ТЭА (опыты проводили в растворах циклогексана) и фенилацетиленом. «А-фактор» находится в

пределах, ожидаемых для простой бимолекулярной жидкофазной реакции. Значение порядка реакции практически исключает возможность участия в реакции субстрата, связанного с в π-комплекс XXI. Константа скорости этой реакции составляет $k_2 = 10^{6,8 \pm 1,5}\ e^{-(64000 \pm 2900 K/8,314 T)}$ *дм*^{3}·*моль*$^{-1}$·*сек*$^{-1}$. Во-вторых, *цис*-присоединение проходит через образование π-комплекса типа XXI с алкином и последующим металлированием по схеме [14]:

$$C_6H_5C{\equiv}CH + \tfrac{1}{2}(C_2H_5)_6Al_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2Al(C_6H_5)C{=}C(C_2H_5)H$$

$$\xrightarrow{HC\equiv CC_6H_5} (C_2H_5)_2AlC{\equiv}CC_6H_5 + H(C_6H_5)C{=}C(C_2H_5)H$$

$HC{\equiv}C{-}C_6H_5 \rightarrow C_2H_5{-}Al(C_2H_5){-}C_2H_5$ — **XXI**

$C_6H_5C{\equiv}CH \cdots (C_2H_5)_2Al \cdots C_2H_5$ — **XXII**

Образование комплекса между мономерной формой ТЭА и фенилацетиленом четко обнаруживается с помощью ПМР-спектроскопии. Относительные величины сдвига сигналов ароматических и ацетиленовых протонов при образовании комплекса указывают на то, что этот комплекс имеет структуру XXI. Он аналогичен комплексу, постулированному в [15, 16] в качестве промежуточного соединения в реакциях с алкенами. Причем это не ароматический π-комплекс XXII, наблюдаемый в растворах ТЭА в бензоле или толуоле.

Дальнейшее протекание реакции присоединения, после завершения формирования π-комплекса XXI, предусматривает перегруппировку в четырехцентровое переходное состояние, которое далее превращается в продукт реакции. Стадией, лимитирующей скорость реакции присоединения, являются эта перегруппировка с константой скорости $k_1 = 10^{11,6 \pm 0,9}\ e^{-(94000 \pm 2500\ K)/(8,314\ T)}$ *сек*$^{-1}$ [14].

Вычислены параметры Аррениуса $A \sim 10^{8,5-9,5}$ *дм*·*моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$ и 70—80 *кдж*·*моль*$^{-1}$. Энтропия активации составляет $E = 23\ JK^{-1}$ *моль*$^{-1}$.

Алкенилацетилены

Реакции триалкилаланов с алкенилацетиленами изучались Петровым с сотр. [17—19]. Было установлено, что реакции протекают энергично, причем их направление зависит как от типа триалкилата алюминия, так и от строения енина. Например, взаимодействие ТИБА с сопряженными енинами протекает по трем направлениям: прямое металлирование с выделением изобутана (получение соединений XXIII), переалкилирование с вытеснением изобутилена с образованием после гидролиза 1,3-диена и, наконец, карбалюминирование двойной связи. Продуктом последней реакции является ацетиленовое АОС, частично изомеризующееся в алленовое и 1,3-диеновое производное. На примере винилацетилена схема реакций выглядит следующим образом:

R_3Al, $-C_4H_8$ → R_2Al— ; H_2O →

R_3Al, $-C_5H_{10}$ → R_2Al— ; H_2O →

XXIII ↓

R_2Al— R ⇄ R_2Al— R ⇄ R_2Al— R

AlR_2 AlR_2 AlR_2

↓ H_2O ↓ H_2O ↓ H_2O

R   R   R   ($R = i\text{-}C_4H_9$)

XXIV   XXV   XXVI

После гидролиза продуктов присоединения ТИБА к изопропенилацетилену была получена смесь двух изомерных углеводородов C_9H_{16}. По наличию в ИК-спектре частот 3312 и 1639, 1596, 907 *см*$^{-1}$ был сделан вывод о присутствии соединений XXIV — XXVI с однозамещенной ацетиленовой и 1,3-диеновой группами. Исчерпывающее гидрирование этой смеси дало 2,5-диметилгептан. Следовательно, изобутильный радикал присоединяется к конечному углеводородному атому только со стороны винильной группы.

В числе продуктов реакции ТИБА с пропенилацетиленом были получены ацетиленовый и алкеновый углеводороды. Таким образом, наиболее характерной и примечательной реакцией сопряженных енинов с ТИБА является карбалюминирование продуктов прямого металлирования XXIII. Эта реакция идет региоселективно как «антимарковниковское» присоединение

Таблица 3

Взаимодействие сопряженных енинов с ТЭА и ТИБА

Алкин	Алкин : : АОС	*T*, °C	Время, час.	Выход продуктов гидролиза АОС, %		
				1,3-диен	1,3-енин	XXIV—XXIX
			ТИБА			
Винилацетилен	2 : 1	40	2	9,1	29,0	14,6
	1 : 1	40	3	3,5	10,8	21,8
Пропенилацетилен	2 : 1	50	4	7,9	50,6	13,7
Изопропенилацетилен	1 : 2	40	4	19,9	32,2	25,0
			ТЭА			
Винилацетилен	2 : 1	20	4	9,2	38,0	—
Пропенилацетилен	2 : 1	40	1,5	9,9	46,2	—
Изопропенилацетилен	2 : 1	40	1,5	8,2	48,8	—

ТИБА → XXVII + XXVIII + XXIX (R = i-C_4H_9).

Взаимодействие винил-, пропенил- и изопропенилацетиленов с ТЭА легко протекает при комнатной температуре, причем реакция проходит более селективно, чем с ТИБА. Во всех случаях после гидролиза из реакционной смеси были получены смеси 1,3-енинов и 1,3-диенов в соотношении 5 : 1. Газ, выделяющийся в процессе реакции, представлял собой этан, тогда как этилен обнаружен не был.

Как видно из данных табл. 3, реакция сопряженных енинов с ТЭА не идет по схеме карбалюминирования.

Дизамещенные ацетилены

Дизамещенные ацетилены взаимодействуют с триалкил- и триарилаланами медленнее, чем сам ацетилен и его монозамещенные. В большинстве случаев протекают только реакции присоединения (карбалюминирование), причем процесс не останавливается на первой стадии, а идет дальше с образованием продуктов взаимодействия ненасыщенных АОС с исходными ацетиленами.

Как показали Вилке и Мюллер [1], 3-гексин реагирует с ТЭА при 80—90° С. Основным продуктом гидролиза является 1,1,2,3,4-пентаэтил-1,3-бутадиен. При повышении температуры до 180° С образуется гексаэтилбензол. Авторы предложили следующую схему реакции:

$$RC{\equiv}CR \xrightarrow{ТЭА} R(R)C{=}C(R)AlR_2 \xrightarrow{RC{\equiv}CR} \text{R, R, R, R, R, AlR}' + C_6R_6$$

$$\downarrow H_2O$$

$$\text{R, R, H, R, R, R} \quad (R = C_2H_5).$$

ТИБА взаимодействует с 3-гексином при 80° С с выделением изобутилена. Иначе говоря, ТИБА превращается в ДИБАГ с последующим гидроалюминированием и образованием продукта XXX. Последний реагирует с молекулой исходного ацетилена, образуя АОС XXXI. Гидролиз его дает 1,2,3,4-тетраэтил-1,3-бутадиен с выходом 72% [1].

$$RC{\equiv}CR \xrightarrow{ТИБА} H(R)C{=}C(R)AlR'_2 \xrightarrow{RC{\equiv}CR} \text{XXXI (AlR}', \text{R, R, R, R)}$$

$$\downarrow H_2O$$

$$\text{R, R, H, R, R} \quad (R = C_2H_5;\ R' = i\text{-}C_4H_9).$$

Дифенилацетилен реагирует с ТЭА иначе, чем 3-гексин. При 80—90° С происходит *цис*-моноприсоединение 1 моля ТЭА и образуется диэтил(1,2-дифенилбутенил)алюминий (XXXII) и изомерный XXXIII, гидролиз первого приводит к *цис*-1,2-дифенил-1-бутену (XXXIV). Наряду с основным продуктом гидролиза выделяют 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-бутадиен (XXXV) и стильбен [1].

$RC{\equiv}CR$ + ТЭА

$\rightarrow$ $RR'C{=}C(R')AlR'_2$ (XXXII) + $RHC{=}C(R)AlR'_2$ (XXXIII) + $RHC{=}C(R)-C(R){=}C(R)AlR'_2$

$\xrightarrow{H_2O}$ $RR'C{=}C(R)H$ (XXXIV) + $RHC{=}C(R)-C(R){=}CHR$ (XXXV) + $RR'C{=}C(R)-C(R){=}CHR$ ($R{=}C_6H_5$; $R'{=}C_2H_5$).

XXXII XXXIII XXXIV XXXV

В более ранней работе советских авторов [20] было показано, что при высокой температуре (120° С) процесс идет гораздо сложнее и в продуктах гидролиза, помимо *цис*-1,2-дифенилбутена и тетрафенилбутадиена, были обнаружены два изомерных 1,2,3,4-тетрафенилгексадиена. Структура этих соединений не была установлена.

В табл. 4 приведены условия и выделенные продукты реакции ТЭА с 1,2-дифенилацетиленом (ДФА) [20].

Исследовано присоединение ТФА к дизамещенным симметричным ацетиленам [21—23]. При температурах около 200° С протекает обычная металлированная циклизация, ведущая к выделению бензола и образованию бензалановых систем. Так, ТФА присоединяется к дифенилаце-

Таблица 4

Реакция ТЭА с дифенилацетиленом (120° С, 6 час.)

ТЭА : ДФА	Выход продуктов, %			ТЭА : ДФА	Выход продуктов, %		
	XXXIV	XXXV	гексадиен		XXXIV	XXXV	гексадиен
2,5 : 1	23,7	28,5	6,3	1 : 1	42,1	5,6	14,1
2,5 : 1	—	5,5	—	1 : 2	35,5	0,8	13,5
1 : 1	39,6	4,9	8,5				

тилену при температуре 100° С и образует дифенил(1-фенил-2,2-дифенилвинил)алюминий (XXXVI), который гидролизуется в трифенилэтилен [21]. При температуре выше 200° С соединение XXXVI претерпевает внутримолекулярное металлирование с образованием 1,2,3-трифенилбензалана (XXXVII), структуру которого авторы [21—23] доказывают следующими превращениями. Обработка бензалана металлическим иодом приводит к разрыву связи Al—C и образованию 1-иод-*цис*-1,2-дифенил-2-(2-иодфенил)этилен. Литированием его получают дилитиевое производное, карбоксилирование которого дает замещенную коричную кислоту XXXVIII. Образование 2,3-дифенилинданона после обработки кислоты гидроокисью бария свидетельствует о цисоидном расположении фенильных групп в исходном бензалане XXXVII.

($R=C_6H_5$).

При нагревании ТФА с избытком дифенилацетилена в дифениловом эфире при 200° С наряду с трифенилэтиленом образуются нафталин и инден, что предполагает существование интересной циклической олигоме-

($R'=C_6H_5$).

ризации. В то же время присутствие в продуктах реакции гексафенилбензола указывает на протекание циклической тримеризации дифенилацетилена [24]. Образование гексафенилбензола и 1,2,3-трифенилиндена, по-видимому, протекает через стадию π-комплексов XXXIX и XL [24, 25].

Авторы полагают, что промежуточный комплекс XL циклизуется в АОС XLI, которое присоединяет еще одну молекулу ТФА с последующим разрывом двойной связи и образованием алюмоорганического предшественника 1,2,3-трифенилиндена неясного строения и далее самого индена[24].

$$\underset{\textbf{XL}}{\text{комплекс}} \longrightarrow \underset{\textbf{XLI}}{\text{комплекс}} \longrightarrow \text{1,2,3-трифенилинден}$$

Механизм образования гексафенилбензола через циклобутадиеновый промежуточный комплекс согласуется с современными взглядами на циклотримеризацию ацетиленов, катализируемую переходными металлами [26, 27].

При взаимодействии триалкил(арил)аланов несимметричными дизамещенными ацетиленами одновременно с образованием π-комплекса происходит поляризация двойной связи. В этих случаях направленность реакции присоединения определяют несимметричность строения АОС и стерические факторы, действующие в π-комплексе.

Так, с несимметричным 1-фенилпропином ТФА реагирует региоселективно по принципу *цис*-присоединения [21, 22], давая единственный продукт XLII, в котором дифенилалюминиевая группа располагается у α-углеродного атома по отношению к фенильной группе. Соединение XLII гидролизуется с выходом 98% в *транс*-1,2-дифенил-1-пропен [22].

Стерически более затрудненный 1,3,3,3-тетрафенилпропин присоединяет ТФА только при 200° С с меньшей региоселективностью, после гидролиза образуется смесь пентафенилпропенов XLIII, XLIV [22].

$$C_6H_5C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{\text{ТФА}} \underset{\textbf{XLII}}{(C_6H_5)(C_6H_5)_2Al\,C{=}C(CH_3)(C_6H_5)} \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)(H)C{=}C(CH_3)(C_6H_5)$$

$$R_3C{-}C{\equiv}C{-}R \xrightarrow{\text{ТФА}} R_3C{-}C(R){=}C(AlR_2){-}R + R_3C{-}C(AlR_2){=}C{-}R_2$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\textbf{XLIII}}{R_3C{-}C(R){=}CH{-}R} + \underset{\textbf{XLIV}}{R_3C{-}CH{=}C{-}R_2} \quad (R = C_6H_5).$$

Предполагаемый механизм присоединения ТФА к несимметричным дизамещенным ацетиленам включает электрофильную атаку алюминиевого аниона на π-связь ацетилена с образованием метастабильного π-комплекса XLV, приводящего к четырехцентровому переходному состоянию XLVI [22]. Это подтверждается, во-первых, торможением реакции присоединения эфиратными комплексами ТФА, которые, как известно, являются более слабыми электрофилами, чем ТФА. Во-вторых, наблюдаемое *цис*-присоединение предполагает *цис*-атаку ТФА на тройную связь. Кроме того, предпочтительное образование региоселективного *транс*-1,2-дифенил-1-пропена согласуется с меньшей энергией переходного состояния XLVI по сравнению с XLVII.

XLV: [RC≡CR' → AlR₃] → XLVI: [R—C=C⁺—R' ⋮ R—Al⁻—R] → (R)(H)C=C(R')(H) 98%

XLV → XLVII: [R—C⁺=C—R' ⋮ R—Al⁻—R₂] → (R)(R)C=C(R')(H) 2%

($R=C_6H_5$; $R'=CH_3$).

Электронодонорная метильная группа стабилизирует положительный заряд на соседнем с ней атоме углерода, что способствует смешению отрицательного заряда на атом углерода, расположенный рядом с фенильной группой. Поэтому электрофильный дифенилалюминиевый фрагмент располагается у этого атома углерода [22].

Трет.бутилфенилацетилен карбалюминируется ТФА [25, 28] с трудом при длительном кипячении в толуоле. Гидролиз полученного АОС XLVIII приводит с выходом 95% к 3,3-диметил-1,1-дифенил-1-бутену.

$$C_6H_5C{\equiv}C{-}C_4H_9\text{-}t \xrightarrow{\text{ТФА}} (C_6H_5)_2C{=}C(C_4H_9\text{-}t)Al(C_6H_5)_2 \text{ (XLVIII)} \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C{=}C(C_4H_9\text{-}t)H$$

Таким образом, оба ацетилена присоединяют ТФА региоселективно, однако не региоспецифично, что является следствием стерических факторов, действующих в переходном четырехцентровом состоянии.

В ходе изучения механизма карбалюминирования дизамещенных ацетиленов Эйш и Хордис [23] изучили присоединение ТФА к серии *n*-замещенных дифенилацетиленов типа XLIX и показали, что при 180° С протекает стереоспецифическое *цис*-карбалюминирование с образованием после гидролиза смеси изомерных триарилэтиленов L и LI.

Так как влиянием стерических факторов у тройной связи в дифенилацетиленах можно пренебречь, то получение любых соотношений аддуктов сводится к электронному влиянию *n*-заместителя, которое количественно описывается уравнением Гаммета [23]. Гамметовское линейное соотношение между свободными энергиями представлено для двух конкурирующих реак-

(X = $(CH_3)_2N$; CH_3O; CH_3; SCH_3; H; Cl; CF_3; CH_3SO_2).

ций одного и того же субстрата, а именно для двух направлений карбалюминирования соединений LII, LIII. Соотношение констант скоростей этих реакций равно соотношению продуктов из гидролиза L и LI. Уравнение Гаммета записывается в виде $\lg [L] / [LI] = (\Delta\rho)\sigma$, где $\Delta\rho = -0{,}713 \pm 0{,}012$ — величина, зависящая от электронной плотности тройной связи; σ — константа Гаммета, зависящая только от *п*-заместителя X. Влияние электронной природы *п*-заместителя на соотношения получаемых изомерных продуктов L и LI приведено в табл. 5 [23].

Таблица 5

Соотношения продуктов реакции карбалюминирования *п*-замещенных дифенилацетиленов с помощью ТФА [23]

п-Заместитель	Продукты гидролиза, %		$v_{отн}$	Константа Гаммета	
	L	LI		σ_ρ	σ_ρ^+
$(CH_3)_2N$	79,3	20,7	0,583	−0,83	−1,70
CH_3O	58,7	41,3	0,153	−0,268	−0,78
CH_3	56,4	43,6	0,111	−0,170	−0,31
CH_3S	48,5	51,5	−0,026	0,00	−0,60
Cl	40,5	59,5	−0,167	+0,227	0,11
CF_3	Реакция не идет				
CH_3SO_2	Отрыв фенильного радикала с заместителем				

Как видно из таблицы, с увеличением отрицательности σ-констант Гаммета, т. е. электронодонорности *п*-заместителя (от $CH_3 \rightarrow CH_3O \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3)_2N$), возрастает выход изомера L и, как показывают кинетические исследования, общая скорость реакции карбалюминирования тоже возрастает [29].

Региоспецифичность карбалюминирования *п*-замещенных дифенилацетиленов, а также влияние донорных растворителей согласуются с электрофильной атакой алюминиевого аниона тройной связи в кинетически контролируемой области. Авторы предполагают возможность существования двух переходных состояний LIV и LV, которые в зависимости от электронодонорности или электроноакцепторности *п*-заместителя приводят к продуктам L и LI соответственно [23].

LIV LV

Кинетические исследования этой реакции с той же самой серией *п*-замещенных дифенилацетиленов [29], проведенные при 110—140° С в мезителене, показали, что скорости реакций дифенилацетиленов с электронодонорными заместителями, такими, как $(CH_3)_2N$, CH_3O, CH_3S, трудноизмеряемы. Это, очевидно, связано с эффектом, подобным эффекту донорного растворителя.

$$[Al(C_6H_5)_3]_2 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3Al \xrightarrow{C_{10}H_{16}O} 2(C_6H_5)_3Al \cdot OC_{10}H_{16}.$$

Основные кинетические данные, полученные для самого дифенилацетилена и его *п*-хлор- и *п*-метилпроизводных, позволяют сделать вывод о том, что общая скорость реакции карбалюминирования подчиняется полуторному порядку (первому — по ацетилену, $^1/_2$ — по ТФА). Сравнение относительных скоростей реакции ацетиленов показывает, что галоген ингибирует, а метильная группа усиливает реакционную способность дифенилацетиленовых систем. Отношение констант скоростей метил- и хлорпроизводных дифенилацетилена к константе скорости дифенилацетилена, вычисленные из уравнения Аррениуса (180° С, E = 18,5 *ккал/моль*), равны соответственно 1,5 и 0,8, что согласуется и с анализами продуктов рекции [29]. Увеличение скорости, вызванное метильной группой (~25%), в сочетании с уменьшением скорости от группы галогена (~10%) является доказательством того, что на этапе, определяющем скорость реакции карбалюминирования, трифенилалюминий выступает в качестве электрофила. Эти данные в совокупности с тормозящим влиянием донорных растворителей на скорость реакции подтверждают предполагаемый механизм, быстрой стадией которого является диссоциация димера ТФА в мономер, с последующей медленной стадией электрофильной атаки координированного алюминия ацетиленовой связи [29].

Трибензилалюминий (получен с выходом 80% из дибензилртути и Al в толуоле) присоединяется в кипящем ксилоле в течение двух дней к дифенилацетилену. Реакция протекает практически аналогично ТФА. Наблюдался только один способ присоединения, а именно *цис*-присоеди-

нение бензильного и *бис*-бензилалюминиевого фрагментов по ацетиленовой связи. Об этом свидетельствует полученный с выходом 67% 1,2,3-трифенил-1-пропен, у которого дифенильные группы расположены в 1,2-*цис*-форме. Обработка *цис*-изомера серной кислотой привела к изомеризации в *транс*-1,2-дифенилизомер [30].

$$C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5 + (C_6H_5CH_2)_3Al \longrightarrow (H_5C_6)(H_5C_6CH_2)C{=}C(C_6H_5)(Al(CH_2C_6H_5)_2) \xrightarrow{H_2O} (H_5C_6)(H_5C_6CH_2)C{=}C(C_6H_5)(H) \xrightarrow{H^+} (H_5C_6CH_2)(H_5C_6)C{=}C(C_6H_5)(H)$$

РЕАКЦИИ ДИАЛКИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДОВ

Монозамещенные ацетилены

Диалкилалюминийгидриды в реакциях с ацетиленами обладают большей реакционной способностью, чем соответствующие триалкилаланы или триарилаланы алюминия. Могут протекать одновременно реакции металлирования, моно- и диприсоединения и другие. Анализ литературного материала по этому вопросу показывает, что направление реакции сильно зависит от типа используемого растворителя, самого ацетиленового соединения и в значительной степени от температуры. Вероятно, первое сообщение о направлении реакции исключительно в сторону металлирования имеется в работе [31]. Метилацетилен и ДЭАГ в присутствии третичного амина (метилморфолина) при 20° С дают единственный продукт реакции LVI. Для выделения диэтил(метилэтинил)алюминия в чистом виде рекомендуют к комплексу LVI добавить избыток ТЭА, а этинильное АОС отогнать.

$$HC{\equiv}CCH_3 + (C_2H_5)_2AlH{\cdot}N\text{-}CH_3(\text{морфолин}) \longrightarrow (C_2H_5)_2Al{-}C{\equiv}CCH_3{\cdot}N\text{-}CH_3(\text{морфолин}) + H_2 \xrightarrow{ТЭА} CH_3N(\cdot(C_2H_5)_3Al)(\text{морфолин})O{\cdot}Al(C_2H_5)_3 + (C_2H_5)_2Al{-}C{\equiv}CCH_3.$$

LVI

Комплекс ($i = C_4H_9)_2AlH \cdot N(C_2H_5)_3$ подобным образом металлирует 1-гексин [32], фенилацетилен [33] и другие монозамещенные ацетилены. В случае использования менее основного диэтиламина помимо реакции металлирования имеют место и реакции «двойного присоединения». Эту реакцию мы разберем несколько ниже. Здесь же нам хочется еще раз подчеркнуть, что в присутствии третичных аминов реакция монозамещенных

ацетиленов с R_2AlH, так же как и R_3Al направлена исключительно в сторону металлирования.

Гидроалюминирование ацетиленов с образованием винильных производных алюминия было впервые изучено в работе [1]. Более подробные сведения об этой реакции имеются в работах [33—35], из которых следует, что при взаимодействии диалкилалюминийгидридов и монозамещенных ацетиленов имеют место следующие реакции:

$R_2AlH + HC{\equiv}C{-}R' \longrightarrow R_2AlCH{=}CHR'$ (моногидроалюминирование),

$R_2AlCH{=}CHR' + R_2AlH \longrightarrow (R_2Al)_2CH{-}CH_2{-}R'$ ((дигидроалюминирование),

$R_2AlH + HC{\equiv}CR' \longrightarrow R_2AlC{\equiv}CR' + H_2$ (металлирование),

$R_2AlCH{=}CH{-}R' + HC{\equiv}CR' \longrightarrow R_2AlC{\equiv}CR' + H_2C{=}CHR'$ (непрямое металлирование).

Результаты опытов по взаимодействию ДИБАГ и ДЭАГ с α-ацетиленидами и дифенилацетиленом представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Взаимодействие ДИБАГ и ДЭАГ с гексином [33]

Растворитель	T, °С	Время реакции, час. (конверсия R_2AlH, %)	Состав гидролизата, %			Состав отгона, %	
			гексан	гексен	гексин	гексен	гексин
			ДИБАГ				
Без растворителя	4	4	3	92	5	—	—
	25	8(100)	4	87	9	7	93
Октан	25	7,5(83)	Следы	100	Следы	—	—
	50		»	92	8	—	—
Толуол	25	7(100)	1	92	7	11	89
	50	4(100)	2	70	28	44	56
Эфир	4		96	4	—	—	—
	25	21(95)	70	14	16	2	98
	36		66	20	14	1	99
Диметоксиэтан	25	11(79)	95	5	—	—	—
	50		81	10	9	—	—
ТГФ	4	—	100	—	—	—	—
	25	66(85)	94	6	Следы	Следы	100
	50	—	85	15	»	—	—
Диметиланилин	25	19	35	7	58	9	91
Триэтиламин	4	1	—	99	—	—	—
	25	3(100)	Следы	Следы	100	—	—
	50		2	»	98	—	—
			ДЭАГ				
Толуол	25	10	8	86	6	5	95
ТГФ	25	10	92	Следы	2	—	—

Таблица 7

Взаимодействие ДИБАГ и ДЭАГ с фенилацетиленом

Растворитель	T, °C	Состав гидролизата, %			Состав отгона, %	
		этилбензол	стирол	фенилацетилен	стирол	фенилацетилен
ДИБАГ						
Без растворителя	50	5	30	65	44	56
Октан	50	3	31	67	51	49
Толуол	50	4	32	64	46	54
Эфир	36	15	65	20	5	95
Диметоксиэтан	50	27	24	49	13	87
ТГФ	50	19	39	42	2	98
Триэтиламин	50	—	Следы	100	2	98
ДЭАГ						
Толуол	50	11	22	67	30	70
ТГФ	50	29	42	29	Следы	100

Отметим, что реакции проводились с двойным избытком монозамещенного ацетилена для уменьшения дальнейшего присоединения гидрида к виниалану.

Как видно из данных таблиц, реакция моноприсоединения лучше всего протекает в углеводородах или без растворителя при 25° С. В эфирных растворителях реакция ДИБАГ с 1-гексином направляется в сторону диприсоединения. Фенилацетилен менее склонен к реакции диприсоединения. Для него наиболее характерна реакция металлирования. Взаимодействие ДЭАГ с 1-гексином в толуоле протекает практически одинаково с ДИБАГ; при этом несколько увеличивается лишь диприсоединение.

Практически аналогичные результаты были получены при исследовании реакции $(CH_3)_2AlH$ и $(C_6H_5)_2AlH$ с фенилацетиленом в растворе циклогексана или толуола. В табл. 8 приведены некоторые результаты этих опытов.

Столь селективно протекающая реакция ДЭАГ с 1-гексином в тетрагидрофуране (см. табл. 6) впоследствии была использована для получения дизамещенных сопряженных *транс*, *транс*-диенов [35]. Винилалан LVII, полученный с количественным выходом из 1-гексина и ДЭАГ в ТГФ, реагирует с хлоридом меди с образованием неустойчивых винилмедных соединений, которые вызывают реакции сочетания, приводящие к образованию *транс*, *транс*-5,7-додекадиена. На моль винилалана LVII необходимо 1,2 моля $CuCl_2$.

$$C_4H_9C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{ДЭАГ}} \underset{\text{LVII}}{(H_9C_4)(H)C{=}C(H)(Al(C_2H_5)_2)} \xrightarrow{CuCl_2} (H_9C_4)(H)C{=}C(H){-}C(H){=}C(H)(C_4H_9)$$

Этот изящный метод был с успехом применен для других монозамещенных ацетиленов. В табл. 9 приведены результаты некоторых из этих реакций.

Таким образом, винилаланы в реакциях с хлоридом меди ведут себя аналогично винниллитиевым и винилмагниевым производным [37, 38].

Интересные данные были получены при исследовании реакций монозамещенных АОС с дейтерированными субстратами (дейтероацетиленами и диалкилалюминийдейтерием) [39, 40]. Так, реакция 1-D-1-гексина с ДЭАГ при комнатной температуре протекает с образованием диэтил(1-D-гексенил)алюминия (LVIII). Гидролиз его дает *цис*-1-D-1-гексен. При избытке ДЭАГ и более высокой температуре (90—100° C) протекает дисприсоединение. Дейтеролиз полученного АОС LIX дает 1,1-D,D-гексан [40].

$$\underset{\text{LVIII}}{(H)(C_4H_9)C{=}C(AlR_2)(D)} \xleftarrow{DC\equiv C-C_4H_9} R_2AlH \xrightarrow{HC\equiv C-C_4H_9} (H)(C_4H_9)C{=}C(AlR_2)(H) \xrightarrow{R_2AlH}$$

$$\text{LVIII} \xrightarrow{H_2O} (H)(C_4H_9)C{=}C(H)(D) \qquad (H)(C_4H_9)C{=}C(AlR_2)(H) \xrightarrow{D_2O} (H)(C_4H_9)C{=}C(D)(H)$$

$$\longrightarrow \underset{\text{LIX}}{H-\overset{H}{\underset{C_4H_9}{C}}-\overset{AlR_2}{\underset{H}{C}}-AlR_2} \xrightarrow{D_2O} C_4H_9CH_2-CHD_2$$

$(R = C_2H_5;\ i\text{-}C_4H_9)$

$$C_4H_9C\equiv CH + (C_2H_5)_2AlD \longrightarrow \underset{\text{LX}}{(C_2H_5Al)(H)C{=}C(D)(C_4H_9)} \begin{cases} \xrightarrow{D_2O} (D)(H)C{=}C(D)(C_4H_9) \\ \xrightarrow{H_2O} (H)(H)C{=}C(D)(C_4H_9) \end{cases}$$

Взаимодействие 1-гексина с дейтерированным ДЭАГ приводит к АОС LX, гидролизом которого получен 2-D-1-гексен, а дейтеролизом 1,2-D,D-1-гексен [3, 39].

Введение дейтерия в молекулы получаемых продуктов позволяет судить о том, что реакция присоединения R_2AlH к монозамещенным ацетиленам является региоселективной и протекает как *цис*-присоединение.

Таблица 8

Взаимодействие диметил- и дифенилалюминийгидридов с фенилацетиленом [34]

Растворитель	T, °C	Время, мин.	Металлирование, %	Присоединение, %	Диприсоединение, %	Не прореагировало $C_6H_5C{\equiv}CH$, %
			$(CH_3)_2AlH$			
Циклогексан	65—75	40	16	18	15	30
Толуол	105—110	10	17	15	10	8
Циклогексан	65—70	40	32	32	5	—
			$(C_6H_5)_2AlH$			
Толуол	55—60	30	34	44	21	—
	60—70	30	28	41	23	4
Без растворителя	50	30	28	34	27	2

Таблица 9

Синтез сопряженных диенов реакций ДЭАГ с монозамещенными ацетиленами в присутствии $CuCl_2$ [36]

Алкин	T, °C	Продукт реакции	Выход, %
$C_4H_9-C{\equiv}CH$	50	*транс,транс*-5,7-Додекадиен	73
(циклопентил)$-C{\equiv}CH$	50	1,4-Дициклопентил-*транс,транс*-1,3-бутадиен	68
$(CH_3)_3C-C{\equiv}CH$	25	2,2,7,7-Тетраметил-*транс,транс*-3,5-октадиен	67

Таблица 10

Химические сдвиги (δ, м.д.) винильных протонов димеров винилаланов LXI эфиратов винилаланов LXII

Заместитель в молекуле ацетилена	H_α		H_β	
	LXI	LXII	LXI	LXII
н.Бутил	5,75	5,73	7,42	6,03
Циклогексил	5,78	5,68	7,37	5,96
трет.Бутил	5,73	5,67	7,39	6,96
Фенил	6,6	7,1—7,9	8,1	7,1—7,9
Изопропенил	5,83	6,10	7,77	6,76

Тщательно исследовано строение винилалановых соединений. Основываясь на данных ЯМР-спектров и криоскопически измеренных молекулярных весах, авторы работы [41] показали, что алкенилаланы образуют стабильные димеры LXI. Взаимодействие в этом комплексе осуществляется за счет перекрывания sp^2-орбиталей винильных групп с sp^3-орбиталями атома алюминия с образованием двух трехцентровых мостиковых связей. Помимо этого, винильный мостик стабилизируется сопряженным перекрытием углеродуглеродной π-орбитали винильной группы с несвязанными орбиталями атома алюминия. Сопряжение может быть резко уменьшено, если алюминий связан с эфиром в комплекс LXII.

$$2CH{\equiv}CR' + 2R_2AlH \longrightarrow [H_\alpha(R_2Al)C{=}C(R')H_\beta]_2 \longrightarrow \text{LXI}$$

LXI

($R' = C_4H_9$, C_6H_{11}, t-C_4H_9, C_6H_5).

$R'(H_\beta)C{=}C(H_\alpha)AlR_2 \cdot \ddot{O}C_2H_5$

LXII

О такой структуре комплексов LXI и LXII можно судить по исследованию химических сдвигов винильных протонов H_α и H_β в ПМР-спектрах ряда монозамещенных ацетиленов, приведенных в табл. 10.

Эти данные позволяют сделать ряд важных выводов, касающихся реакционной способности двойных и тройных связей в реакции гидро- и карбалюминирования. Сам факт образования диалюмоциклопентана LXIII, предшественниками которого являются алюмогексадиен LXIV и диалюмогексен LXV, указывает на более высокое сродство к гидриду алюминия

LXIV   LXV

NR_3

al·NR_3 OH CH_2OH O_2 al   al

LXVII   LXVI   LXIII

LXVIII   al H_2O

винилалюминиевого фрагмента C=C—Al. Следует отметить, что окисление LXIII приводит к изомерным гликолям LXVI, а омыление дает метилциклопентан. В присутствии третичного амина происходит связывание АОС LXIV в комплекс LXVII, который циклизуется в 3-алюмометилциклопентен (LXVIII). Характерно, что комплексообразование препятствует присоединению второй молекулы гидрида. Однако способность к внутримолекулярному карбалюминированию (циклизации), характерная для 5-алюмогексенов, не утрачивается. Общая схема превращений 1-гексен-5-ина представлена на стр. 120.

Дизамещенные ацетилены

Дизамещенные ацетилены относительно легко вступают во взаимодействие с диалкилалюминийгидридами и во многих случаях в зависимости от температуры дают три типа продуктов. Первый тип образуется в результате реакции гидроалюминирования. После гидролиза АОС образуются продукты восстановления — дизамещенные олефины. Второй тип продуктов — дизамещенные сопряженные диены. Наконец, в жестких условиях реакция направляется в русло циклической тримеризации. Продуктами гидролиза обычно являются замещенные бензолы.

Реакция дизамещенных ацетиленов с $LiAlH_4$ идет как региоселективное восстановление, приводящее к образованию *транс*-дизамещенных олефинов [45, 46]. Можно использовать каталитические количества $LiAlH_4$, проводя реакцию под давлением водорода. Однако наиболее удобно проводить стереоспецифичное восстановление с помощью эквимольных количеств $LiAlH_4$. В качестве растворителя необходимо применять только растворители эфирного типа. Реакция идет в течение 4—10 час., практически количественно давая *транс*-олефины. Арилзамещенные ацетилены восстанавливаются гораздо легче, чем алкилзамещенные ацетилены. Например, 3-гексин может быть восстановлен только при температуре 150° С в течение 5 час. до *транс*-3-гексена. В то же время дифенилацетилен менее чем за 2 часа при температуре ~100° С практически нацело превращается в *транс*-стильбен. Реакция, вероятно, проходит по следующей схеме:

$$RC{\equiv}CR' + LiAlH_4 \longrightarrow \begin{matrix} LiAlH_3 & & R' \\ & C{=}C & \\ R & & H \end{matrix} \xrightarrow{D_2O} \begin{matrix} D & & R' \\ & C{=}C & \\ R & & H \end{matrix}$$

($R{=}R'{=}C_2H_5$; $R{=}C_2H_5$, $R'{=}CH_3$; $R{=}R'{=}C_6H_5$; $R{=}CH_3$, $R'{=}C_6H_5$; $R{=}C_2H_5$, $R'{=}C_6H_5$).

Интересно отметить, что если в качестве растворителя применить толуол, то основными продуктами реакции являются уже *цис*-олефины и насыщенные углеводороды [46].

С симметричными дизамещенными ацетиленами ДИБАГ реагирует при 40—50° С. Так, реакция с 3-гексином или дифенилацетиленом приводит после гидролиза к *цис*-3-гексену и *цис*-стильбену [47, 48]. Результаты дейтеролиза продуктов взаимодействия 3-гексина с ДЭАГ и с диэтилалюминийдейтерием указывают на стерео- и региоспецифичность этой реакции. В первом случае был получен *цис*-3-D-3-гексен, а во втором — *цис*-3,4-D,D-3-гексен [3, 39].

$$C_2H_5C\equiv CC_2H_5 \xrightarrow{(C_2H_5)_2AlH} (C_2H_5)(Al(C_2H_5)_2)C{=}C(C_2H_5)(H) \xrightarrow{D_2O}$$

$$C_2H_5C\equiv CC_2H_5 \xrightarrow{(C_2H_5)_2AlD} (C_2H_5)(Al(C_2H_5)_2)C{=}C(C_2H_5)(D) \xrightarrow{D_2O}$$

Взаимодействие диалкилалюминийгидридов с дизамещенными ацетиленами при 60—90° С и избытке алкина приводит к предпочтительному образованию продуктов восстановительной димеризации (табл. 11). Так, 3-гексин (2 моля) реагирует при 90° С с ДИБАГ с образованием после проведения гидролиза 4,5-диэтил-3,5-октадиена. В более жестких условиях (140° С) и избытке алкина протекает циклотримеризация, ведущая к образованию гексаэтилбензола. Аналогично протекает реакция и с дифенилацетиленом. Восстановительная димеризация дает 1,2,3,4-тетрафенилбутадиен, а циклотримеризация приводит с выходом 80% к гексафенилбензолу [1, 35, 49, 50].

$$RC\equiv CR + R'_2AlH \longrightarrow (R)(H)C{=}C(R)(AlR'_2) \xrightarrow{RC\equiv CR}$$

$$\longrightarrow (R)(H)C{=}C(R)-C(R){=}C(R)(AlR'_2) \longrightarrow C_6R_6$$

$$\downarrow H_2O$$

$$\underset{|}{\overset{}{RC}}H{=}C(R)-C(R){=}CHR \qquad (R = C_2H_5;\ C_6H_5).$$

Таким образом, реакция симметричных ацетиленов с $LiAlH_4$ регулируется стехиометрическими и температурными параметрами и может быть направлена в нужную сторону.

Таблица 11

Условия и продукты реакции метилфенилацетилена с ДИБАГ [48]

Алкин : ДИБАГ	*T*, °C	Время, час.	Продукты гидролиза АОС (мольные соотношения)
1 : 1	50	8	LXXV (25); LXXXIV (1); LXXVIII (1)
2 : 1	80	60	LXXVIII (10); LXXIX (1)
16 : 1	150	72	LXXVII
1 : 1	50	8	LXXIII (4,6); LXXIV (1)
1,1 : 1	50	26	LXXV (3,8); LXXXIV (4,0) LXXXIII (2,9); LXXVIII (1)

$(CH_2)_8$ C≡C $\xrightarrow{\text{ДИБАГ}}$ $(CH_2)_8$ C(—al)=C—H + $(CH_2)_8$ C≡C → $(CH_2)_8$, $(CH_2)_8$ …—al $\xrightarrow{H_2O}$

→ $(CH_2)_8$, H, H, $(CH_2)_8$ → $(CH_2)_8$, O, O, O, $(CH_2)_8$

LXIX LXX

$H_3C—C≡C—C_6H_5$ $\xrightarrow{\text{ДИБАГ}}$ CH_3, C_6H_5, H, AlR_2 + CH_3, C_6H_5, AlR_2, H

LXXI LXXII

H_2O | D_2O

$CH_3—C≡C—C_6H_5$ → Al (H_9C_4, C_4H_9, H)

LXXVI

CH_3, C_6H_5, H, R' + CH_3, C_6H_5, D, H

LXXIII: R'=D

LXXV: R'=H

LXXIV

$CH_3—C≡C—C_6H_5$

LXXI → CH_3, CH_3, C_6H_5, C_6H_5, H, AlR_2 $\xrightarrow{H_2O}$ CH_3, CH_3, C_6H_5, C_6H_5, H, H

LXXX LXXVIII

CH_3, C_6H_5, CH_3, C_6H_5, C_6H_5, CH_3

LXXVII

$CH_3—C≡C—C_6H_5$ LXXII → C_6H_5, CH_3, CH_3, C_6H_5, AlR_2 $\xrightarrow{H_2O}$ C_6H_5, CH_3, CH_3, C_6H_5, H, H

LXXXI LXXIX

→ $C_6H_5CH{=}CHCH_3$ + $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$

LXXXII (*цис*-изомер) LXXXIV

LXXXIII (*транс*-изомер)

($R{=}i\text{-}C_4H_9$).

Возможность применения восстановительной димеризации для циклических ацетиленов была показана Вилке и Мюллером [1]. Циклодецин реагирует с ДИБАГ при 120° С в мольном соотношении 2,18 : 1, давая ди-1-циклодеценил (LXIX), реагирующий с малеиновым ангидридом с образованием аддукта LXX. Авторы отмечают, что алкин с избытком ДИБАГ при 40° С восстанавливается в *цис*-циклодецен (см. стр. 123).

Однако высокая региоселективность наблюдается не всегда. Для несимметричных ацетиленов при стереоспецифичном *цис*- или *транс*-присоединении возможны два вида ориентации, которые могут быть результатом полярных и стерических факторов. Для того чтобы оценить полярную природу присоединения к ацетиленам, было детально изучено гидроалюминирование 1-фенилпропина ДИБАГ. Реакция проходит по следующей схеме, представленной на стр. 123 [48].

Присоединение ДИБАГ к 1-фенилпропину при 50° С идет стереоселективно с образованием АОС *цис*-присоединения LXXI, LXXII в соотношение 4,6 : 1. К этому выводу пришли на основании анализа продуктов дейтеролиза LXXIII, LXXIV и омыления LXXV. Преобладание изомера LXXI позволяет предположить, что полярные факторы действуют более активно, чем стерические. Из этого предположения следует вывод о существовании четырехцентрового переходного состояния LXXVI, в котором алюминий является центром, инициирующим электрофильную атаку тройной связи [48].

$$C_6H_5C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \left[\begin{matrix} H_3C{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5 \\ H{-}Al{-}R \\ R \end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix} H_3C \quad C_6H_5 \\ \bar{C}{=}C \\ H\cdots Al^+ \\ R \quad R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H_3C \quad C_6H_5 \\ C{=}C \\ H \quad AlR_2 \end{matrix}$$

LXXVI (R=i-C_4H_9).

Проведение реакции при 150° С направляет процесс в сторону образования 1,2,4-триметил-3,5,6-трифенилбензола (LXXVII). Если реакцию проводить при 80° С, то основными продуктами являются диены LXXVIII и LXXIX, образование последних нетрудно представить из алюмодиенов LXXX и LXXXI. Преобладание вещества LXXVII в продуктах реакции говорит о том, что предшественником его мог быть только алюмодиен LXXX. В то же время АОС LXXX является продуктом реакции присоединения фенилпропина к соединению LXXII, содержание которого в смеси почти в 5 раз меньше содержания изомера LXXI. Это кажущееся несоответствие авторы работы [48] объясняют протеканием изомеризации *цис*-формы LXXI в *транс*-изомер LXXII. Продолжительное нагревание смеси аддуктов LXXI и LXXII в вакууме при 100° С с последующим гидролизом дает *цис*- и *транс*-β-метилстиролы LXXXII—LXXXIII и 1-фенилпропан LXXXIV в соотношении 4 : 3 : 4 [51]. Авторы предполагают возможный механизм изомеризации через образование и разложение диалюмоаддукта LXXXV по схеме:

$$\begin{matrix} H_3C \quad C_6H_5 \\ C{=}C \\ H \quad AlR_2 \end{matrix} \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \begin{matrix} H \quad AlR_2 \\ C{-}C\cdots C_6H_5 \\ H_3C \;\; H \quad AlR_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \quad C_6H_5 \\ C{=}C \\ H_3C \quad AlR_2 \end{matrix}$$

LXXI LXXXV LXXII

Подтверждением того, что *цис,транс*-изомеризация протекает через присоединение—элиминирование, а не является термическим процессом, служит поведение 1,3,3,3-тетрафенилпропина в реакции с ДИБАГ [48, 51]. Кипячение в толуоле этих компонентов приводит не только к производным *цис*-гидроалюминирования, но и к отрыву тритилалюминиевого фрагмента $(C_6H_5)_3C—AlR_2$. После дейтеролиза продуктов реакции была выделена смесь *цис*-дейтерофенилпропенов и α-D-трифенилметан. Последний образовался в результате присоединения двух молей ДИБАГ с последующим элиминированием диизобутил(трифенил)алюминия. Предполагаемый промежуточный диаддукт LXXXVI, по-видимому, неспособен к свободному вращению вокруг связи С—С, не претерпевая элиминирования.

$RC{\equiv}CC_6H_5$ —ДИБАГ→ $(R)(H)C{=}C(C_6H_5)(AlR'_2)$ + $(R)(AlR'_2)C{=}C(C_6H_5)(H)$ + $R—AlR'_2$

↓ D_2O: $(R)(H)C{=}C(C_6H_5)(D)$ + $(R)(D)C{=}C(C_6H_5)(H)$ + RD

LXXXVI: $Al(C_4H_9)_2$, H, R, R'_2Al, C_6H_5, H

($R{=}C(CH_3)_3$; $R'{=}i\text{-}C_4H_9$).

Аналогичные результаты были получены при исследовании гидроалюминирования трет.бутилфенилацетилена [28]. Продолжительное нагревание с ДИБАГ (1 : 1) при 50° С ведет к образованию *цис*-винилалюминиевого аддукта LXXXVII. Дейтеролизом его получают с выходом 94% *цис*-α-D-β-трет.бутилстирол. Такую региоселективность *цис*-присоединения R_2AlH объясняют стерическими факторами, действующими в промежуточном π-комплексе LXXXVIII. Изучение моделей Стюарта — Бриглеба показывает, что в случае нахождения в одной плоскости заместителей при ацетилене и радикалов АОС происходит несвязанное взаимодействие, которое препятствует сближению углерод — углерод тройной связи с атомом алюминия.

$RC{\equiv}CC_6H_5$ —ДИБАГ→ $C_6H_5—C{\equiv}CR$ (R'_2Al, H) (LXXXVIII) → $(C_6H_5)(R'_2Al)C{=}C(R)(H)$ (LXXXVII)

LXXXVII —ДИБАГ→ $H_5C_6—C(AlR'_2)_2—CH_2R$ —D_2O→ $H_5C_6CD_2CH_2R$

LXXXVII —D_2O→ $(H_5C_6)(D)C{=}C(R)(H)$

$H_5C_6—C(AlR'_2)_2—CH_2R$ —(−ДИБАГ)→ $(R'_2Al)(H_5C_6)C{=}C(R)(H)$ (LXXXIX) —D_2O→ $(D)(H_5C_6)C{=}C(R)(H)$

($R'{=}i\text{-}C_4H_9$; $R{=}t\text{-}C_4H_9$).

С увеличением температуры реакции до 110° С происходит изомеризация *цис*-аддукта LXXXVII в *транс*-аддукт LXXXIX. При дейтеролизе продуктов реакции был обнаружен 1-фенил-1-D-3,3-диметибутан, что свидетельствует о разрыве С—С-связи в промежуточном нестабильном аддукте дигидроалюминирования, через стадию которого и протекает изомеризация [28]. Продолжительное нагревание трет.бутилфенилацетилена и ДИБАГ (5 : 1) при 140° С с последующим гидролизом приводит к *цис,цис*-1,4-дитрет.бутил-2,3-дифенил-1,3-бутадиену. Если нагревать этот диен до 200° С, то происходит циклизация с образованием 3,4-дитрет.бутил-1,2-дифенилциклобутена [21, 23]. В случае увеличения соотношения между трет.бутилацетиленом и ДИБАГ до 7,5 : 1 (T = 160° С) удается довести реакцию до тримеризации и после гидролиза выделить восстановленный тример 1,3,6-тритрет.бутил-2,4,6-трифенил-1,3,5-гексатриен. Пиролиз триена приводит к 3-трет.бутил-1,2,4-трифенилбензолу.

$RC{\equiv}CC_6H_5 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}}$ [H_5C_6, C_6H_5; R—C(AlR'$_2$)=C—C=C(H)—R] $\xrightarrow{H_2O}$ [H_5C_6, C_6H_5; C—C; C(H)(R), C(H)(R)] $\longrightarrow$ [H_5C_6, C_6H_5; R, R — циклобутен]

[R—C(AlR'$_2$)=C(C_6H_5)—C(R)=C(C_6H_5)—C(C_6H_5)=C(R)(H)] $\longrightarrow$ [R, H, H_5C_6, C_6H_5, R, H, R, C_6H_5 — гексатриен] $\longrightarrow$

$\longrightarrow$ [C_6H_5, R, R, H, H, C_6H_5, R, C_6H_5 — циклогексадиен] $\longrightarrow$ [C_6H_5, R, R, C_6H_5, R, C_6H_5 — бензол] ($R = t\text{-}C_4H_9$; $R' = i\text{-}C_4H_9$).

Весьма ценные данные о влиянии электронных факторов на направление реакции дизамещенных ацетиленов с ДИБАГ были получены в опытах с ацетиленами общей формулы $C_6H_5—C{\equiv}C—X$, в которых в качестве заместителя X были выбраны углеродные и неуглеродные группы [52, 53].

Как следует из приведенного выше материала, взаимодействие с применением эквимольных количеств производных ацетилена и ДИБАГ и использование низких температур приводит к продуктам *цис*-присоединения XC, XCI и *транс*-присоединения XCII. Кроме того, в случае использования функциональных производных возможен также процесс элиминирования. В данном конкретном случае этот процесс приводит к образованию фенилацетилена (XCIII).

$C_6H_5—C{\equiv}CX \xrightarrow{\text{ДИБАГ}}$ $(AlR_2)(H_5C_6)C{=}C(H)(X)$ **XC** + $(H)(C_6H_5)C{=}C(AlR_2)(X)$ **XCI** +

$$+\ (H)(C_6H_5)C{=}C(X)(AlR_2)\ \ +\ C_6H_5C{\equiv}CH \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

XCII XCIII

В табл. 12 приведены условия и продукты реакции замещенных ацетиленов с ДИБАГ.

Региоселективность присоединения R_2AlH, наблюдаемая при гидроалюминировании ацетиленов с триалкилсилильными группами, прямо противоположна тому, что наблюдали для родственных дизамещенных ацетиленов [28, 30]. Введение диметилфосфиновой группы в основном не меняет стереохимии реакции, но региоселективность присоединения отличается от описанной выше для трет.бутилфенилацетилена. Эти явления необходимо объяснить поляризацией С—С-связи в переходном состоянии из-за наличия электронодонорных группировок и электрофильной атакой алюминия [53]. Интересна зависимость региоселективности гидроалюминирования от растворителя, например, реакция с эквимольным количеством ДИБАГ в N-метилпирролидине приводит исключительно к продуктам *цис*-присоединения, а в диэтиловом эфире образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Продукты *цис*-гидроалюминирования гладко могут быть изомеризованы в более стабильную *транс*-форму XCII при добавлении одного моля ДИБАХ при 15° С или нагреванием с каталитическим количеством ДИБАГ [53].

При гидроалюминировании дизамещенных ацетиленов литийдиизобутилалюминийгидридом в эфирных растворителях образуются продукты *транс*-присоединения [54].

$$R'_2AlH + CH_3Li \longrightarrow Li\,[R'_2CH_3AlH],$$

$$RC{\equiv}CR + Li\,[R'_2CH_3AlH] \longrightarrow \left[(H)(R)C{=}C(R)\,Al(CH_3)(R'_2)\right]Li \qquad (R' = i\text{-}C_4H_9).$$

Таблица 12

Продукты реакции дизамещенных ацетиленов общей формулы $C_6H_5C{\equiv}CX$ с ДИБАГ [53]

Заместитель X	T, °С	Продукты реакции, %			
		XC	XCI	XCII	XCIII
$C(CH_3)_3$	50	100	—	—	—
$Si(CH_3)_3$	20	—	4	96	—
$Si(CH_3)_3$	60	—	96	4	—
$Si(CH_3)_3$	35	—	65	35	—
$Ge(CH_3)_3$	50	—	6	94	—
$Ge(CH_3)_3$	100	—	98	2	—
$Sn(CH_3)_3$	20	—	—	—	100
$P(CH_3)_2$	50	15	85	—	—
H	20	—	71	—	29
Br	100	—	—	—	100

Если гидроалюминирование дизамещенных ацетиленов необходимо провести как *цис*-присоединение с одновременным получением высокой конверсии мономера при низких температурах, то следует прибегнуть к катализу Ni-солями [55]. Каталитические количества Ni-солей увеличивают скорость *цис*-гидроалюминирования 4-октина, фенилпропина и других дизамещенных ацетиленов при 25° С. В то же время гидроалюминирование фенилэтинилтриметилсилана нечувствительно к катализу.

$$RC{\equiv}CR + alH \xrightarrow{NiZ_2} (R)(H)C{=}C(R)(al)$$

$$R'_2AlH + NiZ_2 \longrightarrow R'_2AlZ + HNiZ$$

$$HNiZ + RC{\equiv}CR \longrightarrow (R)(H)C{=}C(R)(NiZ) \xrightarrow{alH} (R)(H)C{=}C(R)(al)$$

Подробно исследованы и кинетические закономерности гидроалюминирования дизамещенных ацетиленов [56]. Начальная скорость реакции гидроалюминирования 4-октина ДИБАГ в гексане при 50° С имеет дробный порядок $^4/_3$ (первый по ацетилену и $^1/_3$ по гидриду) и включает атаку мономерного ДИБАГ, получаемого обратимо из тримера, на алкин [57]. Стадией, лимитирующей скорость, является образование промежуточного π-комплекса XCIV с константой скорости $k = 4{,}5\cdot10^{10}\cdot e^{-20800/RT}$ $л^{1/3}\cdot$ $\cdot моль^{-1/3}\cdot сек^{-1}$. Энергия активации процесса составляет 20,8 ± 0,1 *ккал/моль*$^{-1}$.

$$[(i\text{-}C_4H_9)_2AlH]_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 3(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$$

$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH + RC{\equiv}CR \xrightarrow{k_2} (R)(Al(C_4H_9)_2)C{=}C(R)(H) \xrightarrow{(i\text{-}C_4H_9)_2AlH} {>}AlH\cdot Al\cdot CR{=}CHR$$

$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH \cdot RC{\equiv}CR \quad \text{(XCIV)} \qquad {>}AlH\cdot Al\cdot CR{=}CHR \quad \text{(XCV)}$$

XCIV   XCV

Сравнение констант скоростей реакции 4-октина с ДИБАГ и диизобутилалюминийдейтеридом приводит к соотношению $k(Al{-}H)/k(Al{-}D)$, равному 1,68 [58].

Кинетический изотопный эффект лучше согласуется с электрофильной атакой алюминиевого центра на π-связь алкина, чем с гидридной нуклеофильной атакой. Сравнение скоростей реакции гидроалюминирования при соотношениях алкин:гидрид, равных 1 : 1 и 1 : 2, показывает, что в случае избытка гидрида реакция ингибируется за счет образования продукта XCV [59].

Алкенилацетилены

В одной из первых работ этой серии [17] было высказано предположение, что винилацетилен взаимодействуют с ДИБАГ преимущественно по ацетиленовой связи. В более поздней работе [60] было установлено, что ДИБАГ реагирует с винил-, пропенил- и изопропенилацетиленами в отсутствие растворителя или в эфире по двум направлениям: 1) присоединение по С—С-тройной связи; 2) замещение ацетиленового водорода (металлирование). Выходы бутадиена, пиперилена и изопрена, считая на прореагировавший замещенный ацетилен (реакция присоединения), составляют соответственно 60,8; 50,0 и 77,6%. Доля реакции металлирования на порядок ниже. Исключение составляет пропенилацетилен, у которого реакция металлирования преобладает.

$$RCH{=}CR'{-}C{\equiv}H \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \begin{cases} \rightarrow RCH{=}CR'{-}CH{=}CH{-}Al(C_4H_9)_2 \\ \rightarrow RCH{=}CR'{-}C{\equiv}C{-}Al(C_4H_9)_2 \end{cases} \xrightarrow{H_2O} \begin{cases} \rightarrow RCH{=}CR'{-}CH{=}CH_2 \\ \rightarrow RCH{=}CR'{-}C{\equiv}CH \end{cases}$$

($R, R' = H$ или CH_3).

Направление реакции ДИБАГ с алкенилацетиленами может изменяться в зависимости от природы используемого растворителя. В триэтиламине происходит только металлирование по ацетиленовому водороду. Это отчетливо показано на винил- и изопропенилацетилене [61].

В заключение главы необходимо упомянуть открытое недавно превращение ацетиленов, протекающее в присутствии ЭАДХ [62]. Реакция ацетиленов с олефинами приводит к производным циклобутена.

$$>C{=}C< + HC{\equiv}CR \xrightarrow{\text{ЭАДХ}} \text{(циклобутен, R)}$$

$$\text{(1-R-циклобутен)} + HC{\equiv}CR' \xrightarrow{\text{ЭАДХ}} \text{(бициклическое производное, R, R')}$$

($R{=}CH_3$, C_2H_5; $R'{=}C_6H_5$).

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. Wilke, H. Muller.* Lieb. Ann., 629, 222 (1960).
2. *G. Wilke, W. Schneider.* Bull. Soc. chim. France, 1963, 1462.
3. *E. Hoffman*, Lieb. Ann., 618, 276 (1956).
4. *В. П. Юрьев, Г. А. Гайлюнас, Ф. Г. Юсупова, Г. А. Толстиков.* ЖОХ, 47, 2242 (1977).
5. *T. Mole, J. Surtess.* Chem. Ind., 1963, 1727.
6. *T. Mole, J. Surtess.* Austral. J. Chem., 17, 1229 (1964).
7. *J. Eisch, W. Haska.* J. Organomet. Chem., 2, 184 (1964).
8. *A. Hassner.* J. Org. Chem., 33, 2684 (1968).
9. *E. Jeffery, T. Mole, J. Souders.* Austral. J. Chem., 21, 137 (1968).
10. *N. Haw, E. Jeffery, T. Mole.* Ibid., p. 2687.
11. *C. Stucky, A. McPearson, W. Rhine, J. Eisch.* J. Am. Chem. Soc., 96, 1941 (1974).
12. *R. Rienacker, D. Schwenger.* Lieb. Ann., 737, 182 (1970).
13. *L. Lardicci, A. Caporusso, G. Giacomelli.* J. Organomet. Chem., 70, 333 (1974).
14. *P. Allen, R. Lough.* J. Chem. Soc., Farad. Trans., 69, 849 (1973).
15. *P. Allen, J. Hay, J. Jones.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 63, 1636 (1967).
16. *J. Hay, P. Hooper, J. Robb.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 66, 2045 (1970).

17. *В. А. Кормер*. Докт. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1971.
18. *В. В. Маркова, В. А. Кормер, А. А. Петров*. ЖОХ, 37, 1987 (1967).
19. *В. А. Кормер, А. А. Петров*. ДАН СССР, **146**, 1343 (1962).
20. *А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. С. Савельева*. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1034.
21. *J. Eisch, W. Haska*. J. Am. Chem. Soc., **84**, 1501 (1962).
22. *J. Eisch, W. Haska*. J. Am. Chem. Soc., **88**, 2976 (1966).
23. *J. Eisch, C. Hordis*. J. Am. Chem. Soc., 93, 2974 (1971).
24. *J. Eisch, R. Harrell*. J.Organomet. Chem., **20**, 257 (1969).
25. *J. Eisch, R. Amtmann, M. Foxton*. J. Organomet. Chem., **16**, P55 (1969).
26. *В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий*. Усп. хим., **35**, 1204 (1966).
27. *G. Whitesides, W. Ehmann*. J. Am. Chem. Soc., 91, 3800 (1969).
28. *J. Eisch, R. Amtmann*. J. Org. Chem., **37**, 3410 (1972).
29. *J. Eisch, E. Hordis*. J. Am. Chem. Soc., **93**, 4496 (1971).
30. *J. Eisch, J. Beidermann*. J. Organomet. Chem., 30, 167 (1971).
31. *P. Binger*. Angew. Chem., **75**, 918 (1963).
32. *В. В. Гавриленко, Б. А. Палей, Л. И. Захаркин* Изв. АН. СССР, серия хим., **1969**, 1498.
33. *В. В. Гавриленко, Б. А. Палей, Л. И. Захаркин*. Изв. АН СССР, серия хим., **1968**, 910.
34. *J. Surtess*. Austral. J. Chem., 18, 14 (1965).
35. Англ. пат. 831328 (1960); С. А., 54, 24560 (1960).
36. *J. Zweifel, R. Miller*. J. Am. Chem. Soc., 92, 6678 (1970).
37. *T. Kaufmann*. Angew. Chem., Int. Ed., 6, 85 (1967).
38. *G. Whitesides, C. Casey*. J. Am. Chem. Soc., **88**, 4541 (1966).
39. *G. Wilke, N. Müller*. Lieb. Ann., 618, 267 (1958).
40. *P.Skell, P. Freeman*. J. Org. Chem., **29**, 2524 (1964).
41. *G. Clark, G. Zweifel*. J. Am. Chem. Soc., **93**, 527 (1971).
42. *G. Zweifel, G. Clark*. J. Organomet. Chem., 39, C33 (1972).
43. *H. Visser, J. Oliver*. J. Am. Chem. Soc., 90, 3597 (1968).
44. *G. Zweifel, G. Clark, R. Lynd*. Chem. Commun. **1971**, 1543.
45. *J. Eisch, M. Foxton*. J. Organomet. Chem., **11**, P7 (1968).
46. *E. Magoon, L. Slaugh*. Tetrahedron, **33**, 4509 (1967).
47. *G. Wilke, H. Müller*. Chem. Ber., **89**, 444 (1956).
48. *J. Eisch, W. Haska* J. Am. Chem. Soc., **88**, 2213 (1966).
49. *J. Lorfertt*. J. Organomet. Chem., 16, 327 (1969).
50. Пат. ФРГ 1233374 (1967); С. А., 66, 65267 (1967).
51. *J. Eisch, W. Haska*. J. Am. Chem. Soc., **85**, 2165 (1963).
52. *J. Eisch, M. Foxton*. J. Org. Chem., 36, 3520 (1971).
53. *J. Eisch, M. Foxton*. J. Organomet. Chem., **11**, P24 (1968).
54. *G. Zweifel, R. Steele*. J. Am. Chem. Soc., **89**, 5085 (1967).
55. *J. Eisch, M. Foxton*. J. Organomet. Chem., **12**, P33 (1968).
56. *J. Eisch*. J. Am. Chem. Soc., 96, 7276 (1974).
57. *E. Hoffmann*. Lieb. Ann., **629**, 104 (1960).
58. *J. Eisch, S. Rhee*. J. Organomet. Chem., **31**, C49 (1971).
59. *R. Koster, P. Binger*. Adv. Inorg. Chem., Radiochem., **7**, 274 (1965).
60. *В. В. Маркова, В. А. Кормер, А. А. Петров*. ЖОХ, **35**, 447 (1965).
61. *В. В. Маркова, В. А. Кормер, А. А. Петров*. ЖОХ, **37**, 226 (1967).
62. *J. Lukas, F. Baardman, A. Kouwenhoven*. Angew. Chem., **88**, 412 (1976).

ГЛАВА III

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Материал, изложенный в предыдущих главах, позволяет сделать вывод о доступности разнообразных АОС. Высокая реакционная способность АОС позволяет проводить функционализацию радикалов, связанных с атомом алюминия. Среди методов функционализации важную роль играют реакции АОС с простейшими неорганическими соединениями: кислородом, двуокисью углерода, серой и ее окислами, галогенами и т. д.

ОКИСЛЕНИЕ

Известно, что АОС с радикалами C_1—C_3 бурно реагируют с кислородом. Контакт с кислородом воздуха ТМА, ТЭА и ТПА приводит к воспламенению и взрыву. Тем не менее контролируемое окисление указанных АОС проводится в разбавленных растворах. По мере увеличения молекулярного веса радикалов происходит пассивирование АОС, в результате чего реакция с кислородом или воздухом становится легко управляемой [1, 2]. В настоящее время известно, что реакция алюминийтриалкилов с кислородом начинается с образования перекиси, которая служит исходным соединением для последующей реакции с новой молекулой триалкилалана. Имеющиеся в литературе данные [3—11] позволяют предложить следующую полную схему окисления алюминийтриалкилов кислородом.

$$R_3Al + O_2 \longrightarrow R_2AlOOR,$$

$$R_2AlOOR + R_3Al \longrightarrow 2R_2AlOR \xrightarrow{O_2} RAl(OR)OOR,$$

$$RAl(OR)OOR + R_2AlOR \longrightarrow 2RAl(OR)_2 \xrightarrow{O_2} Al(OR)_2OOR,$$

$$Al(OR)_2OOR + RAl(OR)_2 \longrightarrow 2Al(OR)_3,$$

$$R_2AlOOR \longrightarrow RAl(OR)_2,$$

$$RAl(OR)OOR \longrightarrow Al(OR)_3.$$

Экспериментально установлено, что наиболее быстро окисляются две связи Al—C, тогда как третья связь оксидируется значительно медленнее. Вот почему для возможно более полного окисления АОС к концу реакции прибегают к более жестким условиям, заменяя часто при этом воздух на чистый сухой кислород. Подобное снижение реакционной способности связи Al—C по мере введения гетероатомов отмечено практически во всех реакциях АОС. Реакция окисления особенно тщательно исследована для АОС, содержащих н.алкильные заместители. Как говорилось выше, реакция роста цепи между триалкилатами алюминия, например ТЭА и этиленом, приводит к образованию смеси высших АОС, окисление которых дает после гидролиза алкоголятов алюминия нормальные жирные спирты.

Огромный спрос на эти соединения в настоящее время не удовлетворяется такими известными промышленными методами, как оксосинтез, гидрирование высших жирных кислот, окисление парафинов. То обстоятельство, что алюминийорганический синтез спиртов из этилена получает все большее распространение в промышленности, объясняется особенностями указанного метода [11]. Спирты, получаемые из АОС, имеют линейное строение. Моющие средста на их основе не загрязняют сточные воды, поскольку поддаются исчерпывающему биохимическому разложению. Окисление высших АОС ведут в настоящее время в промышленном масштабе, используя в качестве окислителя воздух, кислородсодержащие газы и чистый кислород. Чаще всего процесс окисления ведут в растворителе при атмосферном давлении. Хотя выходы спиртов при окислении АОС, как правило, высоки, тем не менее к количественным они приближаются весьма редко. Дело в том, что в зависимости от строения АОС окисление их в алкоголяты сопровождается целым рядом побочных процессов. Наиболее характерным из них является образование углеводородов, альдегидов, кетонов и сложных эфиров.

Как показано в [11], углеводороды, выход которых может доходить до 7—9%, образуются по радикальному механизму с участием молекул растворителя в качестве доноров водорода. Реакция с кислородом начинается с образования активного комплекса, который распадается с образованием радикалов. Дальнейшие превращения, приводящие к углеводороду, ясны из схемы

$$\text{alR} + O_2 \longrightarrow [\text{alRO}_2] \longrightarrow R^{\cdot} + \text{alOO}^{\cdot},$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow R\dot{O}_2,\ \text{alR} + R\dot{O}_2 \longrightarrow \text{ROOal} + R^{\cdot},$$

$$R^{\cdot} + SH \longrightarrow RH + S^{\cdot},$$

где SH — растворитель.
Образование альдегидов или кетонов может быть объяснено следующим превращением перекиси:

$$\underset{R'}{\overset{}{R\text{—}CH}}\text{—al} \xrightarrow{O_2} \underset{R'}{R\text{—}CH}\text{—OOal} \longrightarrow \text{alOH} + \begin{matrix}R\\ \\ R'\end{matrix}\!\!>\!C{=}O \qquad (R' = H,\ \text{алкил}).$$

Альдегиды далее легко окисляются в кислоты или по реакции Тищенко превращаются в сложные эфиры.

$$RCO_2H \xleftarrow{O_2} R\text{—}C\begin{matrix}{\nearrow}O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{Al(OR)_3} R\text{—}CO_2\text{—}CH_2\text{—}R.$$

Таким образом, удельный вес побочных реакций достаточно высок, что, естественно, нежелательно при промышленном получении спиртов путем алюминийорганического синтеза. Согласно патентным данным [12—15], введение катализаторов (соединения Ti, Zr, Hf, V, Fe, Co, Ni) способствует повышению селективности окисления алюминийтриалкилов. Например, в присутствии 0,1—0,25% $TiCl_4$ выход гексана при окислении тригексилалюминия понижается вдвое против опытов без катализатора, составляя всего 2—4,8% [11]. Согласно [12], лучшая селективность окисления может быть получена в присутствии алкоголятов титана.

В 1968 г. мировое производство спиртов методом «альфол» превышало 150 тыс. тонн. В качестве товарных продуктов выпускаются 1-н.гексанол, 1-н.октанол, 1-н.деканол. 1-н.додеканол, 1-н.тетрадеканол, 1-н.гексадеканол с чистотой 92—98%, а также фракции н.спиртов. Фракция «альфол-610» содержит главным образом спирты C_6—C_{10}, фракция «альфол-810» на 98% состоит из октанола и деканола, в состав «альфола-1218» входят спирты C_{12}—C_{18}, причем 70% приходится на додеканол и тетрадеканол. Получение спиртов методом «альфол» обстоятельно описано в обзоре Меняйло [16].

В промышленных условиях спирты выделяются из алкоголятов гидролизом водой. В лаборатории более предпочтительным является кислотное разложение алкоголятов. Заслуживает внимания способ получения ацетатов спиртов непосредственно из алкоголятов действием уксусного ангидрида [17].

$$Al(OR)_3 + 2Ac_2O \longrightarrow 3ROAc + Al(OAc)_3.$$

Обзор имеющихся литературных данных позволяет судить о том, что на пути получения спиртов нет никаких ограничений со стороны структуры АОС. Приводимые ниже примеры подтверждают сказанное. Так, лимонен через стадию образования АОС с высоким выходом превращается в 1-ментен-9-ол (I) [2, 18—20], камфен дает первичный камфенгидрат (II) [2], винилциклогексен почти количественно превращается в спирт III [2, 21, 22].

alH; O_2; al; OH; I

CH_2OH; II; CH_2OH; III

Возможность получения полиеновых спиртов через АОС была впервые показана в работах [18, 23, 24], авторы которых использовали в качестве исходных соединений линейные триены и тетраены.

alH; al; O_2; H_2O; OH

OH

alH; al; O_2; H_2O; OH

OH

Превращение диенов в α,ω-диолы, вероятно, в подавляющем большинстве случаев не вызывает принципиальных затруднений. Например, Захаркин и Савина [25] описали получение 1,4-диолов окислением АОС, образующихся при взаимодействии 1,3-диенов с ДИБАГ. Винилнорборнен и этилиденнорборнен были превращены в диолы IV, V с помощью диалюминиевых производных [18, 26].

alH; O_2; H_2O

IV

O_2; H_2O

V

O_2; H_2O (R, R'=H, CH_3).

Известен единственный пример получения триолов через АОС. Согласно [18, 27], при окислении АОС, полученного действием ТИБА на 1,5,9-циклододекатриен, с выходом 30% образуется 1,5,9-циклододекантриол.

O_2; H_2O

Ряд олефинов гидроалюминируются нерегиоселективно, давая смесь изомерных АОС, которая, естественно, после окисления превращается в смесь спиртов. Типичным примером этого типа является превращение стирола в α- и β-фенилэтанолы [28, 29]. Димер пиперилена образует смесь двух спиртов с преобладанием вторичного VI [18, 26, 30].

alH, O_2

alH, O_2

VI

Как уже говорилось выше, окисление АОС сопровождается образованием побочных продуктов. Однако идентификация их проводилась в редких случаях. Так, глубокое окисление было констатировано в ряду норборнана [31] и пинана [18, 27, 32, 33]. При окислении АОС — производных норборнана — наряду со спиртами получают кетоны типа VII с выходом до 36%. Изопинокамфон (VIII) был идентифицирован наряду с изопинокамфеолом среди продуктов окисления АОС из α-пинена. Эйш и Барлинсон [34] сообщили, что при окислении АОС IX наряду со спиртами образуется кетон X и бензнорборнан XI.

al $\xrightarrow{O_2}$ OH + O
R R R
VII

AlRH ⟶ OH + O (R=H, C_6H_5).
VIII

C_6H_5
al
IX H

C_6H_5 OH H; C_6H_5 H OH; C_6H_5 XI; C_6H_5 X O

Вилке с сотр. [35] наблюдал довольно необычный случай внутримолекулярного переноса кислорода при окислении три-*транс*-миртанилалюминия (XII). Как видно из схемы, реакция приводит к получению *транс*-пинан-1,10-диола (XIII).

H $CH_2Al\langle^R_R$ XII ⟶ CH_2 R H Al—O—O R $\xrightarrow{-RH}$ CH_2 O R—Al—O $\xrightarrow{H_2O}$ H HO CH_2OH XIII

Рекомбинацией радикалов, вероятно, можно объяснить образование димерных углеводородов при окислении АОС. Так, например, тщательный анализ смеси, получаемой после оксидирования АОС из стирола, позволил обнаружить 1,3-, 2,3- и 1,4-дифенилбутаны [29].

$$C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow{alH} \begin{cases} C_6H_5CH_2CH_2al \\ + \\ C_6H_5CH(CH_3)\,al \end{cases} \xrightarrow{O_2} \begin{cases} C_6H_5CH_2{-}CH_2O_2al \\ C_6H_5{-}CH(CH_3)O_2al \end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} C_6H_5CH_2{-}CH_2^{\bullet} \\ C_6H_5\dot{C}HCH_3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C_6H_5{-}(CH_2)_4{-}C_6H_5 + C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}C_6H_5 \\ C_6H_5CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}C_6H_5 \end{cases}$$

Как показал Прево [36], сесквигалогениды аллильного типа при окислении образуют значительное количество продуктов, отвечающих по структуре димерам радикалов. Например, 2-бутенилалюминийсесквибромид дает до 25% димерных углеводородов.

$$(\text{2-бутенил})_3Al_2Br_3 \xrightarrow{O_2,\ H_2O} \text{2-бутен-1-ол} + \text{3-бутен-2-ол (OH)} +$$

$$+ \text{3-бутен-2-ол (OH)} + \text{3,4-диметил-1,5-гексадиен} + \text{3-метил-1,5-гептадиен} + \text{2,6-октадиен}$$

Как уже упоминалось ранее, интересная перегруппировка проходит при окислении пергидро-9*b*-алюмофенолена. Главным продуктом гидролиза алюминийалкоголята является трициклический спирт XIV. Наряду со спиртом образуется небольшое количество соответствующего кетона XV. Механизм перегруппировки не был изучен [18, 23, 37].

$$\text{пергидро-9}b\text{-алюмофенолен (Al)} \xrightarrow{O_2} \text{XIV (OH)} + \text{XV (=O)}$$

Вопросы стереохимии спиртов, образующихся при окислении АОС, исследованы мало. Согласно [31, 35], окисление АОС может сопровождаться обращением конфигурации, что было продемонстрировано на примере производных норборнана. АОС, имеющие *экзо*-расположение, при окислении образуют смесь спиртов, причем выход *эндо*-изомеров может быть сравним с выходом *экзо*-спирта.

$$\text{норборнил(R)-al} \xrightarrow{O_2;\ H_2O} \text{экзо-OH (R)} + \text{эндо-OH (R)} \qquad (R{=}H,\ C_2H_5).$$

Как видно, высокая реактивность АОС при решении препаративных задач делает излишним применение окислителей иных, чем кислород. Тем не менее в ряде случаев, вероятно, следует прибегать к окислению АОС

Таблица 1

Получение спиртов из АОС

Олефин или АОС	Продукты окисления АОС	Выход, %	Литература
ТЭА	Этанол	—	[3]
$[H(C_2H_4)_n]_3Al$ $(n = 1 \div 11)$	Спирты с четным числом атомов углерода C_2—C_{22}	80—97	[16]
1-Бутен	н. Бутанол	—	[3]
2-Метил-1-пентен	1-Метилпентанол	60	[3, 41]
2-Этил-1-гексен	2-Этилгексанол	65	[3, 42]
1-Октен	1-Октанол	72,5	[2]
цис-2-Октен	»	42	[43, 44]
транс-2-Октен	»	42	[43, 44]
цис-3-Октен	»	46	[43]
транс-3-Октен	»	45	[43]
цис-4-Октен	»	55	[43]
транс-4-Октен	»	55	[43]
	»	88	[44]
2,4,4-Триметил-1-пентен	2,4,4-Триметилпентанол	77,3	[2]
Стирол	2-Фенилэтанол	60	[28, 29]
	1-Фенилэтанол	40	[2, 45]
α-Метилстирол	2-Фенилпропанол	78	[2]
Бицикло[2,2,1]-2-гептен	*экзо*-Бицикло[2,2,1]-2-гептанол	55	[31]
	эндо-Бицикло[2,2,1]-2-гептанол	12	
	Бицикло[2,2,1]-2-гептанол	18	
экзо-3-Этил-2-алюмобицикло-[2,2,1]гептан	*экзо*-2-Окси-*экзо*-3-этилбицикло-[2,2,1]гептан	24	[31]
	эндо-2-Окси-*экзо*-3-этилбицикло[2,2,1]гептан	23	
	экзо-3-Этилбицикло[2,2,1]-2-гептанон	36	
1-Децен	Деканол	—	[46]
α-Пинен	Изопинокамфеол	70	[18, 27, 32]
	Изопинокамфон	20	[33]
β-Пинен	*транс*-Миртанол	62,5	[27, 32, 33]
	транс-Пинан-1,10-диол	2	[35]
Сабинен	*цис*- и *транс*-Туйанолы	40	[18, 27, 32, 33]
Камфен	8-Камфанол	74,4	[2]
транс-4-Ундецен	1-Ундеканол	89	[44]
1-Додецен	1-Додеканол	75	[2]
Смесь додеценов	1-Додеканол	84	[44]
2,4,4,6,6-Пентаметил-1-гептен	2,4,4,6,6-Пентаметилгептанол	77	[2]
6-Тридецен	1-Тридеканол	76	[44]

Таблица 1 (продолжение)

Олефин или АОС	Продукты окисления АОС	Выход, %	Литература
Смесь 1-, 2-, 3-гексадеценов	1-Гексадеканол	77	[44]
Бензнорборнадиен + ТФА	2-*экзо*-Окси-3-*экзо*-фенил-, 2-*эндо*-окси-3-*экзо*-фенилбензнорборнаны, 3-*экзо*-фенилбензнорборнан-2-ол	—	[34]
6-Метил-*экзо*-2-фенил-*экзо*-3-дифенилалюмобензнорборнен	6-Метил-*экзо*-2-фенил-*экзо*-3-окси-, 6-метил-*экзо*-2-фенил-*эндо*-3-оксибензнорборнены, 6-метил-*экзо*-2-фенилбензнорборнен-2-он	—	[34]
7-Метил-*экзо*-2-фенил-*экзо*-3-дифенилалюмобензнорборнен	7-Метил-*экзо*-2-фенил-*экзо*-3-окси-, 7-метил-*экзо*-2-фенил-*эндо*-3-оксибензнорборнены, 7-метил-*экзо*-2-фенилбензнорборнен-2-он	—	[34]
6-Фтор-*экзо*-2-фенил-*экзо*-3-дифенилалюмобензнорборнен	6-Фтор-*экзо*-2-фенил-*экзо*-3-окси- и 6-фтор-*эндо*-3-оксибензнорборнены, 6-фтор-*экзо*-2-фенилбензнорборнен-2-он	—	[34]
7-Фтор-*экзо*-2-фенил-*экзо*-3-дифенилалюмобензнорборнен	7-Фтор-*экзо*-2-фенил-*экзо*-3-окси-, 7-фтор-*эндо*-3-оксибензнорборнены, 7-фтор-*экзо*-2-фенилбензнорборнен-2-он	—	[34]
Бутадиен + ДИБАГ	1,4-Бутандиол	—	[25]
Изопрен + ДИБАГ	2-Метил-1,4-бутандиол	—	[25]
1,3-Пентадиен + ДИБАГ	1,4-Пентандиол	—	[25]
1,4-Пентадиен	1,4-Пентандиол	0,1—3	[17]
	1,5-Пентандиол	0—48	
	2-Метил-1,4-бутандиол	19—45	
3-Метил-(E)-1,4-гексадиен	3-метил-(E)-4-гексенол	90	[47, 48]
2,3-Диметил-1,4-гексадиен	2,3-Диметил-(E)-4-гексенол	60	[47, 49]
1,3,7-Октатриен	5,7-Октадиенол	70	[18, 23, 24]
3-Метил-1,4,6-гептатриен	3-Метил-4,6-гептадиенол	75	[18, 23, 24]
4-Винилциклогексен	(4-Циклогексенил)этанол	95	[2, 21, 22, 26]
6-Этилиденбицикло[2,2,1]-2-гептен	6-Этилиденбицикло[2,2,1]-2,(3)-гептанолы, 6-(1-оксиэтил)-бицикло[2,2,1]-2,(3)-гептандиолы	—	[18, 22]
3,7-Диметил-1,6-октадиен	3,7-Диметил-6-октенол	58	[50]
3,7-Диметил-1,7-октадиен	3,7-Диметил-7-октенол	—	[54]
Лимонен	1-Ментен-8-ол	90	[2, 18—20]
3-Метил-4-(1-пропенил)циклогексен	3-Метил-4-(2-оксипропил)циклогексен	85	[18, 30]

Таблица 1 (окончание)

Олефин или АОС	Продукты окисления АОС	Выход, %	Литература
	3-Метил-4-(3-оксипропил)циклогексен	5	
4-Метил-2,5,7-нонатриен	4-Метил-5,7-нонадиенол	80	[18, 23, 24]
3-Метил-1,4,8,10-ундекатетраен	3-Метил-4,8,10-ундекатриенол	75	[18, 23, 24]
цис,транс,транс-1,5,9-Циклододекатриен + ДИБАГ	1,5,9-Циклододекантриол	30	[18]
Пергидро-9*b*-алюмофеноленн	Трицикло[7,3,0,$0^{3,8}$]додекан-12-ол	75	[18, 23, 37]

с помощью перекисных соединений. Например, Разуваев и сотр. показали, что триалкилаланы алюминия реагируют с диалкилперекисями по следующей схеме [38]:

$$2R_3Al + R'OOR' \longrightarrow 2R_2AlOR' + 2R^{\cdot}.$$

Весьма активно идет окисление АОС с помощью перекиси бензоила [39]. Для окисления триалкилатов алюминия в качестве мягких реагентов были предложены недавно пероксикомплексы молибдена типа $MoO_5 \cdot L$, где L — гексаметилфосфотриамид, α,α'-дипиридил [40]. Реакция идет при 20° С. Поскольку при окислении ТИБА наряду с изобутанолом были получены изобутилен, 2,5-диметилгексан и диизобутиловый эфир, то авторы сочли возможным предложить схему:

$$L(O_2)_2Mo{=}O + R\text{—}AlR_2 \longrightarrow L(O_2)Mo(O)(O) + R_2AlOR$$

$$L(O_2)_2Mo{=}O + R\text{—}AlR_2 \longrightarrow L(O_2)Mo(=O)\text{—}O\text{—}OAlR_2 + R^{\cdot}$$

$$L(O_2)Mo(=O)\text{—}OOAlR_2 + R_3Al \longrightarrow L(O_2)Mo(=O)\text{—}OAlR_2 + R_2AlOR,$$

$$L(O_2)_2Mo{=}O + R_3Al \longrightarrow L(O_2)Mo(=O)\text{—}OAlR_2 + RO^{\cdot},$$

$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow R\text{—}R, \quad R^{\cdot} + RO^{\cdot} \longrightarrow ROR,$$

$$(CH_3)_2CHCH_2^{\cdot} + RO^{\cdot} \longrightarrow ROH + (CH_3)_2C{=}CH_2 \qquad (R{=}i\text{-}C_4H_9).$$

Таким образом, алюминийорганический синтез представляет исключительно богатые возможности для получения спиртов разнообразного строения, многие из которых получить иными методами весьма трудно. Тем не менее приходится констатировать, что эти возможности исполь-

зуются далеко не полностью, о чем можно судить по данным табл. 1, где представлены все известные в литературе примеры превращения олефинов в спирты окислением АОС типа AlR_3, полученных из указанных олефинов и ДИБАГ. Отдельно оговорены более сложные случаи, когда строение АОС недостаточно хорошо установлено, а идентифицированы конечные продукты окисления.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Первые попытки получения кислот путем карбоксилирования АОС относятся к 1924 г., когда Гриньяр и Дженкинс [51] сообщили о том, что им не удалось ввести в реакцию с CO_2 соединения типа R_2AlJ и $RAlJ_2$. Согласно [52], карбоксилирование три-н.толилалюминия приводит к толуиловой кислоте.

Карбоксилирование триалкилатов алюминия изучено на сравнительно небольшом числе примеров. Однако полученные данные свидетельствуют о том, что реакция АОС с CO_2 может быть использована для синтеза кислот различного строения. Согласно данным Циглера с сотр. [53], исход реакции карбоксилирования очень сильно зависит от условий и мольного соотношения АОС и CO_2. Если алюминийтриалкил добавлять к растворителю, насыщаемому CO_2 при атмосферном давлении, то реагирует только одна связь Al—C. Полученный диалкилалюмокарбоксилат может быть гидролизован с образованием одного моля кислоты и двух молей углеводорода или окислен в диалкоксипроизводное, дающее при гидролизе моль кислоты и два моля спирта. Оба эти варианта были реализованы в приложении к три(2-этилгексил)алюминию. Выход кислоты составляет 97%, а спирта 73% от теории.

$$(C_4H_9-\underset{C_2H_5}{CH}-CH_2)_3Al \xrightarrow{CO_2} C_4H_9-\underset{C_2H_5}{CH}-CH_2-CO_2Al(CH_2-\underset{C_2H_5}{CH}-C_4H_9)_2$$

H_2O:

$$\longrightarrow C_4H_9-\underset{C_2H_5}{CH}-CH_2CO_2H + C_4H_9-\underset{C_2H_5}{CH}-C_2H_5$$

O_2:

$$\longrightarrow C_4H_9-\underset{C_2H_5}{CH}-CH_2CO_2Al(OCH_2\underset{C_2H_5}{C}HC_4H_9)_2 \xrightarrow{H_2O} C_4H_9-\underset{C_2H_5}{CH}-CH_2CO_2H + 2C_4H_9-\underset{C_2H_5}{CH}-CH_2OH$$

При барботировании CO_2 через раствор триалкилата алюминия реакция не останавливается на стадии диалкилалюмокарбоксилата. Продуктом реакции является диалкилалюмоалкоголят с третичным радикалом. Гидролиз дает два моля углеводорода и моль третичного спирта. Таким образом, и в этом случае в реакции участвует только одна связь C—Al.

$$(C_2H_5)_3Al \xrightarrow{CO_2} (C_2H_5)_2Al(O_2CC_2H_5) \xrightarrow{2(C_2H_5)_3Al}$$

$$\longrightarrow (C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2Al-O-C(C_2H_5)_3 \xrightarrow{H_2O} 2(C_2H_6) + (C_2H_5)_3COH$$

Авторы работы [54] при карбоксилировании три(3-метил-4,6-гептадиенил)алюминия (XVI) в кипящем ксилольном растворе получили кислоту, третичный спирт и 5-метил-1,3-гептадиен. Аналогичное течение реакции было отмечено для реакции CO_2 с три(3-метил-4,8,10-ундекатриенил)алюминия (XVII) [27, 55].

Интересный метод синтеза непредельных кислот путем карбоксилирования производных алюмоциклопентена предложен в патенте [56]. Реакция проводится при температуре не выше 50° С в растворе диоксана. Сообщается, в частности, что 1-изобутилалюмоциклопентен превращается в алюмолактон XVIII, гидролиз которого привел к 2-винилпропионовой кислоте. Эти данные не оставляют сомнений в том, что реакция внедрения CO_2 идет через открытую форму алюмоциклопентена XIX согласно схеме:

Если алюмолактон XVIII подвергнуть окислению кислородом, то после гидролиза образуется 2-винил-3-оксипропионовая кислота. Совершенно аналогично АОС, полученное из изопрена XX, может быть превращено в лактон XXI и далее в кислоту XXII или XXIII.

Как показали Захаркин с сотр. [57—60], а также Циглер с сотр. [53, 61], при повышенном давлении и температуре выше 200° С в карбокси-

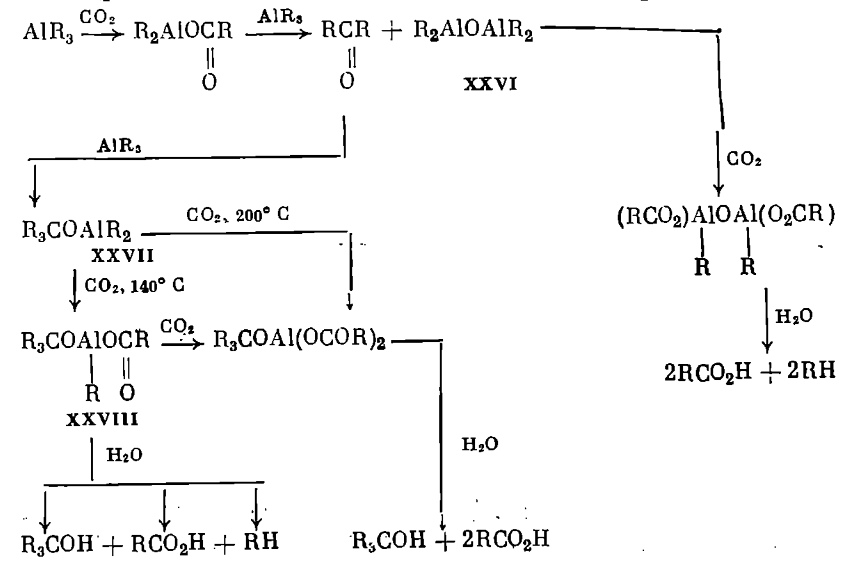
лирование вступают две связи C—Al. Авторы этих работ предлагают следующую схему реакции:

$$R_3Al \xrightarrow{CO_2} R_2Al{-}O_2CR \longrightarrow RAl(O_2CR)_2 \xrightarrow{H_2O} 2RCO_2H + RH.$$

Нетрудно видеть, что эта схема объясняет только образование кислоты и углеводорода. Более развернутая и точная схема была предложена после изучения продуктов карбоксилирования три(3-циклогексенил)этилалюминия [18, 27, 55]. Авторы показали, что при взаимодействии АОС с CO_2 в ксилольном растворе при 140° С образуется кислота XXIV, третичный спирт XXV и 3-этилциклогексен. Если карбоксилирование проводить в автоклаве при 250° С и 200 *атм*, то образуются только кислота и третичный спирт.

$$\text{(3-циклогексенил)}CH_2CH_2{-}al \xrightarrow{CO_2} \underset{\textbf{XXIV}}{\text{(3-циклогексенил)}CH_2CH_2CO_2H} + \underset{\textbf{XXV}}{(\text{(3-циклогексенил)}CH_2CH_2)_3COH} + \text{3-этилциклогексен}$$

В поисках удовлетворительного объяснения этих данных было изучено карбоксилирование алюмоксана XXVI. Согласно [53], алюмоксаны являются продуктами взаимодействия триалкилалана с диалкилалюмокарбоксилатами. При 140° С алюмоксан превращается в смесь кислоты и углеводорода, тогда как в жестких условиях образуется только кислота. Третичный спирт из алюмоксана не образуется. Таким образом, полная схема карбоксилирования АОС будет выглядеть следующим образом. Реакция начинается с образования диалкилацилоксиалюминия, который при взаимодействии с триалкилатом алюминия превращается в кетон и алюмоксан XXVI. Кетон, реагируя с триалкилаланом, дает диалкилалюмоалкоголят третичного спирта XXVII. Карбоксилирование алюмоксана и алкоголята при 140° С и атмосферном давлении приводит после гидролиза к смеси кислоты, третичного спирта и углеводорода. В жестких условиях протекает полное карбоксилирование АОС XXVII и XXVIII, что дает после гидролиза только кислоту и третичный спирт.



$$R_2Al{-}O{-}AlR_2 \xrightarrow[200^\circ C]{4CO_2} (RCO_2)_2Al{-}O{-}Al(O_2CR)_2 \xrightarrow{H_2O} 4RCO_2H.$$

Возможность проведения карбоксилирования АОС с вторичными радикалами, установленная впервые Захаркиным и Гавриленко [62] на примере АОС из стирола, была затем подтверждена в [18, 27, 55]. Авторы указанных работ показали, что АОС XXIX превращается при 140° С в смесь кислоты, третичного спирта и 3-метил-4-пропилциклогексена.

XXIX

Интересный случай перегруппировки, проходящей при карбоксилировании, описали Эйш и Хаск [63]. Триаценафтилалюминий (XXX) реагирует с CO_2 с миграцией карбоксильной группы в ароматическое ядро и образованием кислоты XXXI.

XXX → XXXI

Заканчивая рассмотрение реакции карбоксилирования триалкилатов алюминия, следует указать, что она была использована для синтеза нормальных жирных кислот. Так, высшие АОС, полученные из ТЭА и этилена, при карбоксилировании дают смесь кислот нечетного ряда от пропионовой до ундекановой, тогда как из ТПА и этилена после карбоксилирования образуются как четные, так и нечетные кислоты. Согласно [57], карбоксилированием ТИБА можно получить изовалериановую кислоту, а из ТЭА пропионовую [57, 64]. Для получения последней можно прибегнуть к карбоксилированию ат-комплекса $LiAl(C_2H_5)_4$ [65]. Карбоксилирование АОС с винильными радикалами служит методом получения α,β-ненасыщенных кислот.

Цвайфель и Стил [66, 67] разработали изящный метод синтеза α,β-ненасыщенных кислот, позволяющий четко контролировать геометрию двойной связи. Z-Кислоты получаются, если ацетилен ввести в реакцию гидроалюминирования с ДИБАГ и ДЭАГ, а полученное винильное АОС XXXII карбонизировать действием CO_2 (метод *а*). Выходы кислот заметно повышаются, если карбонизировать ат-комплекс XXXIII, образующийся при действии литийалкилов на АОС XCVI (метод *б*).

$$a)\ RC{\equiv}CR' \xrightarrow{R''_2AlH} \underset{\mathbf{XXXII}}{\begin{matrix} R & & R' \\ & C{=}C & \\ H & & AlR''_2 \end{matrix}} \xrightarrow{CO_2} \begin{matrix} R & & R' \\ & C{=}C & \\ H & & CO_2AlR''_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow 2R''H + \begin{matrix} R & & R' \\ & C{=}C & \\ H & & CO_2H \end{matrix}$$

$$б)\ XXXII \xrightarrow{CH_3Li} \overset{+}{Li}\underset{\mathbf{XXXIII}}{\left[\begin{matrix} R & & R' \\ & C{=}C & \\ H & & \overline{Al}R''_2CH_3 \end{matrix}\right]} \xrightarrow{CO_2,\ H_2O} \begin{matrix} R & & R' \\ & C{=}C & \\ H & & CO_2H \end{matrix}$$

Гидроалюминирование ацетиленов триалкилгидридалюминатами лития протекает как *транс*-присоединение. Как видно из приводимой ниже схемы, в результате карбонизации можно получить Е-кислоты (метод *в*).

$$в)\ R''_2AlH + CH_3Li \longrightarrow [CH_3R''_2AlH]Li \xrightarrow{RC{\equiv}CR'}$$

$$\longrightarrow Li\left[\begin{matrix} R & & AlR''_2CH_3 \\ & C{=}C & \\ H & & R' \end{matrix}\right] \xrightarrow{CO_2,\ H_2O} \begin{matrix} R & & CO_2H \\ & C{=}C & \\ H & & R' \end{matrix}$$

Таким образом, синтез кислот основан на открытой в работе [63] избирательной реакционной способности ат-комплексов смешанного типа. В табл. 2 приводятся результаты опытов по синтезу непредельных кислот. Карбоксилирование ацетиленовых АОС идет в более мягких условиях, чем аналогичная реакция триалкилатов алюминия.

Как показали Захаркин с сотр. [58—60], ат-комплексы ацетиленового типа, которые легко получаются при взаимодействии монозамещенных ацетиленов с алюмогидридами щелочных металлов [69—71], карбоксилируются при температурах 80—160° С. Выходы кислот составляют 59—73%. Реакция протекает в соответствии с уравнениями:

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{MAlH_4} MAl(C{\equiv}CR)_4 \xrightarrow{CO_2} MAl(O_2CC{\equiv}CR)_4 \xrightarrow{H_2O} RC{\equiv}CCO_2H$$

$$(R = n\text{-}C_4H_9,\ n\text{-}C_7H_{15},\ C_2H_5O(CH_2)_7,\ C_6H_5).$$

Высокой активностью в реакции с CO_2 обладают триацетиленпроизводные алюминия, а также диалкилдиацетиленилалюминаты щелочных металлов и производные диалкилацетиленалюминия. Соединения двух последних типов реагируют с CO_2 при 120° С только за счет ацетиленовых заместителей.

$$Al(C{\equiv}CR)_3 + 3CO_2 \longrightarrow Al(O_2C{-}C{\equiv}CR)_3 \longrightarrow RC{\equiv}C{-}CO_2H,$$

$$AlR_2(C{\equiv}CR) + CO_2 \longrightarrow AlR_2(O_2C{-}C{\equiv}CR),$$

$$MAlR_2(C{\equiv}CR)_2 + 2CO_2 \longrightarrow MAlR_2(O_2C{-}C{\equiv}CR)_2.$$

При исследовании относительной реакционной способности АОС различного типа в реакции с CO_2 было установлено, что легче всего реакция протекает с диалкилвинилаланами. Далее по скорости взаимодействия следуют триалкилаты алюминия. Замыкают ряд диалкилэтинилпроизводные [72]. Так, например, изучение конкурирующих реакций эк-

Таблица 2

Синтез α,β-ненасыщенных кислот из ацетиленов

Ацетилен	Кислота	Метод синтеза	Выход, %	Литература
2-Бутин	$(H_3C)(H)C{=}C(CH_3)(CO_2H)$	*б*	76	[66]
	$(H_3C)(H)C{=}C(CO_2H)(CH_3)$	*в*	72	[67]
1-Гексин	$(H)(C_4H_9)C{=}C(H)(CO_2H)$	*а*	35	[68]
	$(H)(C_4H_9)C{=}C(H)(CO_2H)$	*б*	78	[66]
3-Гексин	$(H_5C_2)(H)C{=}C(C_2H_5)(CO_2H)$	*а*	60	[68]
	$(H)(C_2H_5)C{=}C(C_2H_5)(CO_2H)$	*б*	78	[66]
	$(H_5C_2)(H)C{=}C(CO_2H)(C_2H_5)$	*в*	67	[67]
Дифенилацетилен	$(H_5C_6)(H)C{=}C(C_6H_5)(CO_2H)$	*а*	96	[68]
Циклогексилацетилен	$(H_{11}C_6)(H)C{=}C(H)(CO_2H)$	*а*	72	[66]

вимольных бинарных смесей АОС позволило получить данные, представленные в табл. 3.

Пирослизевая и α-тиофенкарбоновая кислоты были получены карбоксилированием ат-комплексов, которые, в свою очередь, образуются при взаимодействии фурана и тиофена с алюмогидридом калия [73].

$$C_4H_4X \xrightarrow{KAlH_4} KAl(C_4H_3X)_4 \xrightarrow{CO_2} KAl(OCOC_4H_3X)_4 \xrightarrow{H_2O} C_4H_3X{-}CO_2H$$

$(X = O, S)$.

Таблица 3

Относительная реакционная способность ненасыщенных АОС в реакции с двуокисью углерода [72]

АОС ($R = i\text{-}C_4H_9$)	Кислоты, %		
	насыщенные	винильные	ацетиленовые
ТИБА + $R_2AlCH{=}CHC_4H_9$	34	66	—
ТИБА + $R_2AlC{\equiv}CC_4H_9$	71	—	29
ТИБА + $R_2AlC{\equiv}CC_6H_5$	100	—	0
$R_2AlCH{=}CHC_4H_9$ + $R_2AlC{\equiv}CC_4H_9$	—	100	Следы
$R_2AlCH{=}CHC_6H_5$ + $R_2AlC{\equiv}CC_6H_5$	—	100	0
$R_2AlCH{=}CHC_4H_9$	24	76	—
$R_2AlCH{=}CHR$	6	96	—
$R_2AlC(C_2H_5){=}CHC_2H_5$	11	89	—
$R_2AlC(C_6H_5){=}CHC_6H_5$	0	100	—

ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОВ, ДИЦИАНА И ГАЛОГЕНЦИАНОВ

Взаимодействие галогенов с АОС протекает весьма энергично. Так, в отсутствие растворителя реакция хлора с ТЭА проходит с воспламенением даже при —60° С. Также активно реагирует бром. В зависимости от типа АОС и соотношения реагентов реакция может пройти по одному из уравнений:

$$R_3Al + X_2 \longrightarrow RX + R_2AlX,$$

$$R_3Al + 3X_2 \longrightarrow 3RX + AlX_3,$$

$$2R_2AlH + X_2 \longrightarrow 2R_2AlX + H_2.$$

Таким образом, галогенирование АОС можно использовать как препаративный метод синтеза галогеналкилаланов. Согласно [74—80], хлорирование легко сделать контролируемым — вводят в реакцию АОС в виде комплексов с пиридином при —35—(—20)° С. Бромирование ведут обычно в эфирном растворе при —20—0° С, тогда как иодирование лучше всего идет в кипящем эфире. Следует, однако, отметить, что в отличие от хлора и брома введение третьей молекулы иода в АОС протекает с большим трудом [78]. Выходы галогеналкилов, выделяемых после гидролиза реакционной смеси, составляют 60—80%. Таким образом были получены хлор-, бром- и иод-алканы C_2 — C_{10} из соответствующих триалкилаланов. Вместо триалкилаланов для синтеза алкилгалогенидов могут быть использованы производные алкилалкоксиалюминия [81].

Галогенолефины и ацетилены, содержащие атом галогена у тройной связи, могут быть получены при галогенировании соответствующих АОС. Так, согласно [82, 83], ат-комплекс ацетиленового типа реагирует с хлором, бромом и иодом в соответствии с уравнением

$$M[Al(C{\equiv}CR)_4] \xrightarrow{X_2} RC{\equiv}CX + AlX_3 + MX \qquad (M = Li,\ K,\ Na).$$

Таблица 4

Взаимодействие АОС с галогенами в ТГФ

АОС	Галоген	T, °C	Продукт реакции	Выход, %	Литература
$Li[Al(C{\equiv}CC_6H_5)_4]$*1	Cl_2	-30	$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}Cl$	51	[81]
	Br_2	-55	$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}Br$	70	[81]
	J_2	0—40	$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}J$	75	[81]
$Na[Al(C{\equiv}CC_4H_9)_4]$	Cl_2	-30	$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}Cl$	45	[81]
	Br_2	-55	$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}Br$	68	[81]
	J_2	0—36	$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}J$	80	[81]
$(C_4H_9)(H)C{=}C(H){-}Al{-}(i\text{-}C_4H_9)_2$	J_2	-50	$(C_4H_9)(H)C{=}C(H)(J)$	94	[82]
	JCl	-50	$(C_4H_9)(H)C{=}C(H)(J)$	76	[81]
$(C_2H_5)(H)C{=}C(C_2H_5)Al(i\text{-}C_4H_9)_2$	J_2	-50	$(C_2H_5)(H)C{=}C(C_2H_5)(J)$	72	[82]
	Br_2	-50	$(C_2H_5)(H)C{=}C(C_2H_5)(Br)$	42	[82]

*1 Растворитель пиридин.

Производные диизобутилалкенилалюминия были использованы для синтеза бром- и иодалкенов, геометрия которых соответствует геометрии АОС [84, 85]. В табл. 4 приводятся результаты галогенирования винилаланов и ацетиленовых АОС. Сообщается [84], что применение хлора не·

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{R'_2AlH} (R)(H)C{=}C(H)(AlR'_2) \xrightarrow{X_2} (R)(H)C{=}C(H)(X)$$

$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow{R''_2AlH} (R)(H)C{=}C(R')(AlR''_2) \xrightarrow{X_2} (R)(H)C{=}C(R')(X)$$

позволяет сохранить стереоспецифичность. Так, хлорирование винилалана, полученного из 1-гексина и ДИБАГ, дало смесь *транс*- и *цис*-1-хлор-1-гексенов в соотношении 7 : 3.

На этом же принципе основан изящный метод синтеза непредельных нитрилов. Авторы работы [85] предложили два метода, позволяющие получать геометрические изомеры. Гидроалюминирование ацетиленов с по-

Таблица 5

Синтез нитрилов из винилаланов [85] по методу *а*

Исходный ацетилен	Нитрил	Выход, %	Исходный ацетилен	Нитрил	Выход, %
1-Гексин	$C_4H_9(H)C{=}C(H)CN$	87	Циклогексилацетилен	$C_6H_{11}(H)C{=}C(H)CN$	78
3-Гексин	$C_2H_5(H)C{=}C(C_2H_5)CN$	76	1-Этинилциклогексен	(циклогексен-1-ил)$(H)C{=}C(H)CN$	62
	$C_2H_5(H)C{=}C(CN)C_2H_5$ *1	65	Фенилацетилен	$C_6H_5(H)C{=}C(H)CN$	64
	$C_2H_5(H)C{=}C(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5)CN$	63			

* Получен по методу *б*.

мощью ДИБАГ с последующей кватернизацией действием метиллития дает ат-комплексы, которые далее обрабатываются дицианом (метод *а*).

$$а)\ R'C{\equiv}CR'' \xrightarrow[2.\ CH_3Li]{1.\ R_2AlH} \left[R'(H)C{=}C(R'')\bar{Al}R_2CH_3 \right] Li^+ \xrightarrow{(CN)_2} R'(H)C{=}C(R'')CN$$

$(R = R'' - H, Alk)$.

Гидроалюминирование ацетиленов диизобутилметилгидридаланатом лития протекает как *транс*-присоединение. Цианирование приводит к геометрическим изомерам нитрилов (метод *б*). Кроме того, интересен синтез диеннитрилов, в основу которого положен метод синтеза сопряженных диенов по Вилке и Мюллеру [86].

$$б)\ RC{\equiv}CR \xrightarrow{[R_2CH_3AlH]Li} \left[R(H)C{=}C(R)\bar{Al}R_2CH_3 \right] Li^+ \xrightarrow{(CN)_2} R(H)C{=}C(R)CN$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}R \xrightarrow{R'_2AlH} R(H)C{=}C(R)AlR'_2 \xrightarrow{RC\equiv CR} R(H)C{=}C(R){-}C(R){=}C(R)AlR'_2 \xrightarrow{CH_3Li}$$

$$\longrightarrow \left[R(H)C{=}C(R){-}C(H){=}C\bar{Al}R'_2CH_3 \right] Li^+ \xrightarrow{(CN)_2} R(H)C{=}C(R){-}C(R){=}C(R)CN$$

Таблица 6

Сравнительная реакционная способность ненасыщенных АОС при галогенировании [72]

АОС ($R=i\text{-}C_4H_9$)	Галоген	Галогениды, %		
		насыщенные	винильные	ацетиленовые
$R_2AlCH{=}CHC_4H_9$	Br_2	27	77	—
	J_2	11	89	—
$R_2AlC(C_2H_5){=}CHC_2H_5$	Br_2	31	69	—
	J_2	15	85	—
$R_2AlC(C_2H_5){=}CHC_6H_5$	Br_2	1,2	98,8	—
	J_2	0	100	—
ТИБА + $R_2AlCH{=}CHC_4H_9$	Br_2	35	65	—
	J_2	26	74	—
ТИБА + $R_2AlC{\equiv}CC_6H_5$	Br_2	30	—	70
	J_2	81	—	19
$R_2AlC{\equiv}CC_4H_9$ + $R_2AlCH{=}CHC_4H_9$	J_2	—	96	4
$R_2AlC{\equiv}CC_6H_5$ + $R_2AlCH{=}CHC_6H_5$	Br_2	—	78	22

Данные по получению винилнитрилов обобщены в табл. 5. Как видно из таблицы, выходы нитрилов весьма высоки.

Интересные данные, характеризующие реакционную способность АОС различной структуры в реакциях с бромом и иодом, были получены Захаркиным с сотр. [72]. В соответствии с результатами опытов по карбоксилированию АОС был сделан вывод о наибольшей реакционной способности соединений типа $R_2AlCR{=}CR_2$. Однако, как видно из табл. 6, соотношение выходов насыщенных и непредельных галогенидов зависит как от строения АОС, так и от того, какой из галогенов реагирует.

При исследовании диалкилвинилаланов были установлены качественные закономерности, характеризующие влияние строения винильного заместителя на его реакционную способность. Так, при иодировании эквимольных смесей АОС одним молем иода были получены следующие выходы соответствующих винилиодидов:

$$R_2AlCH{=}CHC_4H_9 + R_2AlC(C_2H_5){=}CHC_2H_5 \longrightarrow \underset{57\%}{C_4H_9CH{=}CHJ} +$$

$$+ \underset{43\%}{C_2H_5CH{=}C(C_2H_5)J},$$

$$R_2AlCH{=}CHC_4H_9 + R_2AlC(C_6H_5){=}CHC_6H_5 \longrightarrow \underset{33\%}{C_4H_9CH{=}CHJ} + \underset{67\%}{C_6H_5CH{=}CJ(C_6H_5)}$$

$$(R = i\text{-}C_4H_9).$$

Соотношение выходов изобутилиодида и 1-иод-4-метил-1-пентена при иодировании диизобутил(4-метил-1-пентенил)алюминия сильно зависит от растворителя. Для получения максимального выхода (85—90%) винилиодида необходимо проводить реакцию в электронодонорных раство-

рителях — эфире, ТГФ или триэтиламине. В углеводородных растворителях выходы обоих иодидов сравнимы.

Характерно, что исход реакции триалкилаланов с галогенцианами зависит от типа последних. Так, хлорциан реагирует с АОС, давая алкилцианиды, тогда как бромциан дает алкилбромиды и диалкилалюминийцианиды [83, 87].

$$AlR_3 - \begin{cases} \xrightarrow{ClCN} RCN + R_2AlCl \\ \xrightarrow{BrCN} RBr + R_2AlCN \end{cases}$$

РЕАКЦИИ С СЕРОЙ, СЕЛЕНОМ, ФОСФОРОМ И ИХ СОЕДИНЕНИЯМИ

Незаслуженно мало исследованными являются реакции АОС с серой и двуокисью серы. Между тем они идут очень легко, давая органические производные серы, часто с высокими выходами. Как показали Захаркин и Гавриленко [88], исход реакции АОС с элементарной серой зависит от соотношения реагентов. Эквимольные количества реагируют с образованием перегоняющихся серусодержащих АОС, гидролиз которых дает углеводород и меркаптан. Два и три эквивалента серы приводят к образованию моно-, ди- и трисульфидов, а также серусодержащих соединений, гидролизующихся до углеводородов и H_2S. Данные о синтезе меркаптанов из АОС и серы приводятся в патенте [89].

$$R_3Al + S \longrightarrow R_2AlSR \xrightarrow{H_2O} 2RH + RSH$$

$$R_3Al + 2S \longrightarrow RSR + RS_2R + \underset{\downarrow H_2O \atop 2RH + RSH}{R_2AlSR} + \underset{\downarrow H_2O \atop mRH + qH_2S}{R_nAl_mS_q}$$

$$R_3Al + 3S \longrightarrow RSR + RS_2R + RS_3R + R_nAl_mS_q$$

Реакция взаимодействия полимерных АОС с элементарной серой была использована для получения серусодержащих полимеров. Так, алюминированный полибутадиен при реакции с серой был превращен в полимер, содержащий меркаптогруппы и сульфидные мостики [27].

Согласно [88, 89], состав продуктов реакции триалкилатов алюминия с элементарным селеном зависит от соотношения реагентов. Эквимольные количества ТЭА или ТИБА и селена дают после гидролиза продуктов реакции селеноводород, углеводород и селенол. При соотношении АОС : Se, равном 1 : 2, наряду с селеном были получены селениды и диселениды.

$$R_3Al + Se \xrightarrow{H_2O} H_2Se + RH + RSeH,$$

$$R_3Al + 2Se \xrightarrow{H_2O} RSeH + RSeR + RSeSeR + RH.$$

Сернистый ангидрид реагирует с АОС весьма энергично, давая алюминийсульфинаты, причем реакция идет с участием всех связей Al—C. В частности, Циглер и сотр. [53, 90] описывают практически количест-

венное получение н.октан- и н.додекансульфиновых кислот при взаимодействии SO_2 с соответствующими АОС. В ряде случаев авторы отмечали выделение элементарной серы, что указывает на протекание восстановления SO_2. Вместо триалкилатов алюминия могут быть использованы

$$R_3Al + 3SO_2 \longrightarrow Al(O_2S{-}R)_3 \xrightarrow{H_2O} R{-}SO_2H \qquad (R = C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_{12}H_{25}).$$

их эфираты [91—93] или диалкилалюминийгалогениды [93]. Отмечается, что последние реагируют с SO_2 быстрее, чем триалкилаланы.

В самое последнее время реакция SO_2 с триалкилатами алюминия была использована для синтеза сульфиновых кислот более сложного строения, которые далее были превращены в сульфоны путем обработки натрийсульфинатов галогеналкилами [94]. Так, три(циклогексенилэтил)алюминий с высоким выходом превращается в сульфиновую кислоту XXXIV и далее сульфон XXXV. АОС из стирола дает смесь сульфиновых кислот XXXVI, XXXVII, превращенных в сульфоны XXXVIII, XXXIX. Реакция дикамфенилалюминийгидрида с SO_2 идет менее гладко, выход сульфиновой кислоты XL не превышает 40%.

XXXVI: R=H
XXXVIII: $R=C_2H_5$

XXXVII: R=H
XXXIX: $R=C_2H_5$

XL

Образование сульфинатов алюминия из АОС и SO_2 является типичным примером электрофильного расщепления связи металл—углерод, протекающего по схеме [95]. Сульфинаты, образующиеся из триалкилатов

XLI (X=Alk, Cl)

алюминия, представляют собой циклические восьмичленные комплексы типа XLI. Такое же строение имеют сульфинаты, которые получены из алкилалюминийдихлоридов [96]. Алюминийтриалкилы энергично взаимодействуют с серным ангидридом. Строение продуктов реакции зависит от соотношения реагентов. Так, обработка ТМА или ТЭА в растворе пентана свежесублимированным SO_3 при —50—30° С дает соответствующие диалкилалюминийсульфонаты, гидролиз которых дает две молекулы углеводорода и молекулу алкилсульфокислоты [97, 98]. Согласно [99—101], реакцию, приводящую к исчерпывающему расщеплению всех связей Al—C,

лучше всего проводить, добавляя трехокись серы к комплексам АОС с эфирами или триэтилфосфатом. Именно так были получены бензил, 2-фенилэтил- и арилсульфокислоты.

$$R_3Al \xrightarrow{SO_3} R_2Al\begin{matrix} O-\overset{O,\ R}{S}-O \\ O-\underset{R,\ O}{S}-O \end{matrix}AlR_2 \xrightarrow{H_3O^+} RH + RSO_3H$$

$$R_3Al \xrightarrow{3SO_3} Al(O_3SR)_3 \xrightarrow{H_3O^+} 3RSO_3H.$$

Реакция двухлористой серы с АОС исследована на примере ТИБА. Было констатировано образование смеси сульфида, дисульфида и трисульфида. Если использовать однохлористую серу, то наряду с указанными веществами образуются полисульфиды [88].

$$R_3Al + SCl_2 \longrightarrow RSR + RS_2R + RS_3R$$

$$R_3Al + S_2Cl_2 \longrightarrow RSR + RS_2R + RS_3R + RS_xR \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

Как показано авторами патентов [102—104], триалкилаланы, диалкилалюминийхлориды и диалкилалюминийалкоксиды реагируют с оксихлоридами серы. Так, хлористый тионил дает сульфоксиды [101], тогда как исход реакции с сульфурилхлоридом зависит от условий и соотношения реагентов. При добавлении АОС к раствору SO_2Cl_2 были получены алкилсульфохлориды. Избыток АОС дает сульфоксиды и алкилхлориды [102, 103].

$$RCl + RSOR \longleftarrow R_3Al + SO_2Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl,$$

$$R_3Al + SOCl_2 \longrightarrow RSOR.$$

Реакция триалкилаланов с сероуглеродом впервые исследована польскими авторами [105], которые показали, что ТЭА реагирует с CS_2, давая после гидролиза третичный меркаптан и сероводород.

$$3AlR_3 \xrightarrow{CS_2} R_3CSAlR_2 + R_2AlSAlR_2 \xrightarrow{H_2O} R_3CSH + H_2S \qquad (R = C_2H_5).$$

Эти данные были подтверждены в работе [97].

Сероокись углерода взаимодействует с триалкилаланами, давая производные тиокарбоновых кислот, существующих в виде димеров [106, 107].

$$AlR_3 + COS \longrightarrow R_2Al\begin{matrix} O-\overset{R}{C}-S \\ S-\underset{R}{C}-O \end{matrix}AlR_2 \xrightarrow{H_2O} R-C\begin{matrix} =O \\ -SH \end{matrix}$$

Реакция АОС с PCl_3 в принципе может являться удобным методом получения фосфинов. Как показали Захаркин и Охлобыстин [108], выходы фосфинов тем ниже, чем большее число атомов хлора замещается на алкильную группу. Так, выходы алкилдихлорфосфинов составляют 40—

60%, тогда как триэтилфосфин был получен с выходом 30%. Из уравнения реакции видно, что главным препятствием к гладкому протеканию реакции является образование устойчивых комплексов фосфинов с галогенидами алюминия. Для предотвращения этого в реакционную смесь вводят вещества, связывающие хлориды алюминия в более прочные комплексы. Освобождающийся фосфин может быть выделен перегонкой. В частности, авторы работ [109, 110] добавляли эфир. Диалкилфосфинхлориды выделялись в виде кислот типа R_2POH или R_2PO_2H. Согласно [111], при

$$AlR_3 + PCl_3 \longrightarrow RPCl_2 + R_2PCl + R_3P \qquad (R = C_2H_5,\ C_3H_7,\ i\text{-}C_3H_7,\ i\text{-}C_4H_9,\ n\text{-}C_4H_9,\ C_6H_{13}).$$

получении CH_3PCl_2 из МАДХ или ДМАХ и PCl_3 в качестве комплексообразователей хлористого алюминия нужно использовать хлорокись фосфора или бензилцианид.

$$CH_3AlCl_2 + PCl_3 \longrightarrow CH_3PCl_2AlCl_3 \xrightarrow{C_6H_5CH_2CN} CH_3PCl_2 + C_6H_5CH_2CNAlCl_3.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel.* Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
2. *K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel.* Lieb. Ann., **629**, 241 (1960).
3. *А. М. Сладков, В. А. Маркевич, Ч. А. Явич, Л. А. Лунева, В. И. Чернов.* ДАН СССР, **119**, 1159 (1958).
4. *H. Hock, F. Erast.* Chem. Ber., **92**, 2716, 2732 (1959).
5. *Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, М. Д. Белова.* ДАН СССР, **152**, 114 (1963).
6. *Г. А. Разуваев.* Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 3, 373 (1960).
7. *Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов.* Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 1, 150 (1961).
8. *A. Davies, C. Hall.* J. Chem. Soc., 1963, 1192.
9. *М. А. Маргулис, Л. К. Путилина, А. Т. Меняйло, И. М. Крикун.* Ж. физ. хим., **46**, 1754 (1972).
10. *Л. К. Путилина, М. А. Маргулис, А. Т. Меняйло, И. М. Крикун, Ю. З. Карасев.* Хим. пром., **1972**, 10.
11. *А. Т. Меняйло, М. А. Маргулис, Л. К. Путилина.* Нефтехимия, **16**, 107 (1976).
12. Пат. США 3475476 (1966); РЖХим., 23Н111П (1975).
13. Пат. США 3016397 (1962); С. А., 56, 12945 (1962).
14. Пат. США 3651131 (1972); С. А., **76**, 139921 (1972).
15. Пат. США 3641085 (1972); С. А., **76**, 99100 (1972).
16. *А. Т. Меняйло.* Высшие жирные спирты. М., «Химия», 1970, с. 208.
17. *S. Warwel, W. Laar.* Lieb. Ann., 1975, 642.
18. *В. П. Юрьев.* Докт. дисс. М., ИНХС АН СССР, 1975.
19. *И. А. Гайлюнас.* Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1974.
20. *В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, И. А. Гайлюнас, Л. В. Спирихин.* ЖОХ, **45**, 2312 (1975).
21. *В. П. Юрьев, Г. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков.* ЖОХ, **42**, 2111 (1972).
22. *В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, Г. А. Гайлюнас.* Сб. «Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров». Казань, 1972, 31 с.
23. *И. М. Салимгареева.* Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1973.
24. *В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева, Г. А. Толстиков, С. Р. Рафиков, В. И. Хвостенко.* ДАН СССР, **203**, 1097 (1972).
25. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, серия хим., **1967**, 78.
26. *Г. А. Гайлюнас.* Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1976.
27. *А. В. Кучин.* Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1976.
28. *G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longe, F. Bernardini.* J. Am. Chem. Soc., **81**, 2561 (1959).
29. *H. Reinheckel, K. Haage, H. Ludwig,* J. prakt. Chem., **317**, 359 (1975).
30. *В. П. Юрьев, Г. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков.* ЖОХ, **42**, 2459 (1972).

31. *R. Schimpf*, *P. Heimbach*. Chem. Ber., **103**, 2122 (1970).
32. *В. П. Юрьев*, *А. В. Кучин*, *Т. О. Яковлева*, *Г. А. Толстиков*. ЖОХ, **44**, 2089 (1974).
33. *В. П. Юрьев*, *Г. А. Толстиков*, *А. В. Кучин*, *Т. О. Яковлева*. III Советско-индийский симпозиум по химии природных соединений. Тезисы докладов. Ташкент, «Фан», 1973, 179 с.
34. *J. Eisch*, *N. Burlinson*. J. Am. Chem. Soc., **98**, 753 (1976).
35. *H. Benn*, *J. Brauat*, *G. Wilke*. Lieb. Ann., **1974**, 189.
36. *C. Prevost*. Compt. rend., **266**, 1617 (1968).
37. *В. П. Юрьев*, *Г. А. Толстиков*, *И. М. Салимгареева*, *А. В. Кучин*, *В. И. Хвостенко*. ЖОХ, **43**, 2071 (1973).
38. *G. A. Razuvaev*. Angew. Chem., **80**, 126 (1968).
39. *Г. А. Разуваев*, *Е. В. Митрофанова*. ЖОХ, **38**, 249 (1968).
40. *G. Schmitt*, *B. Hessner*, *P. Kramp*, *B. Obberts*. J. Organomet. Chem., **122**, 295 (1976).
41. Пат. США 2786860 (1957); C. A., 51, 12130a (1957).
42. *K. Ziegler*, *H. Martin*, *F. Krupp*. Lieb. Ann., **629**, 14 (1960).
43. *F. Asinger*, *B. Fell*, *R. Janssen*. Chem. Ber., **97**, 2515 (1964).
44. *F. Asinger*, *B. Fell*, *R. Osberghaus*. Chem. Ber., **104**, 1332 (1971).
45. *А. М. Сладков*, *Л. К. Лунева*. ЖОХ, **28**, 2894 (1958).
46. Пат. США 3686250 (1969); РЖХим., 13Н111П (1973).
47. *С. С. Шаванов*. Канд. дисс. Уфа, БГУ, 1975.
48. *С. С. Шаванов*, *У. М. Джемилев*, *Г. А. Толстиков*. Изв. АН СССР, серия хим., **1974**, 214.
49. *У. М. Джемилев*, *С. С. Шаванов*, *Г. А. Толстиков*. Изв. АН СССР, серия хим., **1976**, 862.
50. *R. Rienäcker*. Chimia, **27**, 97 (1973).
51. *V. Grignard*, *H. Jenkins*. Compt. rend., **179**, 89 (1924).
52. *H. Gilman*, *K. Marple*. Rec. Trav. Chim., **55**, 133 (1936).
53. *K. Ziegler*, *F. Krupp*, *K. Weyer*, *B. Larbig*. Lieb. Ann., **629**, 251 (1960).
54. *В. П. Юрьев*, *И. М. Салимгареева*, *А. В. Кучин*, *Г. А. Толстиков*. Изв. АН СССР, серия хим., **1973**, 1667.
55. *В. П. Юрьев*, *А. В. Кучин*, *Г. А. Толстиков*. Изв. АН СССР, серия хим., **1974**, 853.
56. Пат. США 3872144 (1973); РЖХим., 2Н172П (1976).
57. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*. ДАН СССР, **118**, 713 (1958).
58. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*. Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1147.
59. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*, *Л. Л. Иванов*. ЖОХ, **37**, 992 (1967).
60. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*, *Л. Л. Иванов*. Изв. АН СССР, серия хим., **1964**, 2066.
61. *K. Ziegler*. Angew. Chem., **68**, 721, 728 (1956).
62. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1507.
63. *J. Eisch*, *R. Husk*. J. Organomet. Chem., **64**, 41 (1974).
64. Пат. США 2827458 (1956); Chem. Zentr., 9732 (1959).
65. Пат. США 2864842 (1958); C. A., 7014 (1959).
66. *G. Zweifel*, *R. Steel*. J. Am. Chem. Soc., **89**, 2754 (1967).
67. *G. Zweifel*, *R. Steel*. Ibid., p. 5085.
68. *J. Eisch*, *M. Foxton*. J. Organomet. Chem., **11**, P7 (1968).
69. *G. Smith*, *D. McDaniel*, *E. Briehl*, *C. Hollingsworth*. J. Am. Chem. Soc., **82**, 3560 (1960).
70. *Л. Л. Иванов*, *В. В. Гавриленко*, *Л. И. Захаркин*. Изв. АН СССР, серия хим., **1964**, 1989.
71. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*, *Л. Л. Иванов*. ЖОХ, **35**, 1676 (1965).
72. *Б. А. Палей*, *В. В. Гавриленко*, *Л. И. Захаркин*. Изв. АН СССР, серия хим., **1969**, 2760.
73. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*. Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1882.
74. Пат. США 2691668 (1954); C. A., 49, 11685 (1955).
75. *K. Ziegler*, *H. Gellert*, *H. Martin*, *K. Nagel*, *J. Schneider*. Lieb. Ann., **589**, 91 (1954).
76. *Л. И. Захаркин*, *О. Ю. Охлобыстин*. Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1278.
77. *Л. И. Захаркин*, *В. В. Гавриленко*. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 151, 166.
78. *S. Bartkiewicz*, *J. Robinson*. Anal. Chim. Acta, **20**, 326 (1959).
79. Пат. США 2935536 (1956); C. A., 54, 19481 (1960).

80. Пат. США 3283019 (1963); С. А., 66, 55008 (1967).
81. Пат. США 3255257 (1961); С. А., 65, 3744 (1966).
82. *Л. И. Захаркин, В. В., Гавриленко, Л. И. Иванов.* ЖОХ, 37, 550 (1967).
83. Пат. США 3304317 (1961); С. А., 66, 115788 (1967).
84. *G. Zweifel, C. Whitney.* J. Am. Chem. Soc., 89, 2753 (1967).
85. *G. Zweifel, J. Snow, C. Whitney.* J. Am. Chem. Soc., 90, 7139 (1968).
86. *G. Wilke, H. Müller.* Lieb. Ann., 629, 222 (1960).
87. Пат. ФРГ 1179194 (1963); С. А., 62, 453 (1965).
88. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко.* Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1391.
89. Пат. ФРГ 1031306 (1958); С. А., 54, 17269 (1960).
90. Пат. ФРГ 1050762 (1957); С. А., 55, 2483 (1961).
91. *E. Baker, H. Sisler.* J. Am. Chem. Soc., 75, 5193 (1953).
92. *J. Weidlein.* Angew. Chem., Int. Ed., 8, 927 (1969).
93. *J. Weidlein.* J. Organomet. Chem., 24, 63 (1970).
94. *А. В. Кучин, Л. И. Ахметов, В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков.* ЖОХ, 48, 469 (1978).
95. *J. Witzthum, E. Lindner.* Angew. Chem., 83, 315 (1971).
96. *J. Weidlein.* J. Organomet. Chem., 49, 257 (1973).
97. *H. Schmidbaur, L. Sechser, M. Schmidt.* J. Organomet. Chem., 15, 77 (1968).
98. *H. Olapinski, J. Weidlein, H. Hausen.* J. Organomet. Chem., 64, 193 (1974).
99. Пат. США 3121737 (1964); С. А., 60, 10550 (1964).
100. Пат. США 3311650 (1967); С. А., 67, 53680 (1967).
101. Пат. ФРГ 1158057 (1963); С. А., 60, 10550 (1964).
102. Пат. США 3076044 (1963); С. А., 58, 13792 (1963).
103. Пат. ФРГ 1124033 (1962); С. А., 57, 11023 (1962).
104. Брит. пат. 879900 (1961); С. А., 56, 14084 (1962).
105. *W. Dahlig, S. Pasynkiewicz, T. Wojnarowski.* Roczn. Chem., 34, 401 (1960).
106. *J. Weidlein.* J. Organomet. Chem., 32, 181 (1971).
107. *H. Reinheckel, D. Jahnke.* Chem. Ber., 99, 23 (1966).
108. *О. Ю. Охлобыстин, Л. И. Захаркин.* Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1006.
109. *Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин.* ДАН СССР, 116, 236 (1957).
110. *Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин.* ДАН СССР, 88, 87 (1953).
111. Пат. США 3840576 (1974); С. А., 83, 10398 (1975).

ГЛАВА IV

АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

РЕАКЦИИ СО СПИРТАМИ

АОС легко реагируют со спиртами по связи Al—C, давая алкоголяты и лишь при низких температурах (—80° С) удалось получить молекулярные комплексы типа $AlR_3 \cdot ROH$.

Недавно было показано, что взаимодействие ТМА с насыщенными спиртами при повышенных температурах приводит к совершенно иным результатам. Как сообщают авторы работ [1—3], ТМА является метилирующим агентом, что может быть использовано для проведения исчерпывающего метилирования спиртов. Реакция протекает гладко для третичных спиртов и арилкарбинолов. Из трет. бутанола был получен неопентан, а 1,1-дифенилэтанол и трифенилкарбинол превращены соответственно в 2,2-дифенилпропан и 1,1,1-трифенилэтан. Реакционная способность спиртов в реакции метилирования заметно отличается. Например, арилкарбинолы реагируют при 120° С, тогда как для превращения 1-адамантанола в 1-метиладамантан необходимо нагревание до 200° С. Вторичные и первичные алифатические спирты вообще не удалось ввести в реакцию.

$$(C_6H_5)_2CHCH_2OH \xrightarrow{\text{ТМА}} (C_6H_5)_2CH{-}CH_2CH_3,$$

$$(C_6H_5)_3COH \xrightarrow{\text{ТМА}} (C_6H_5)_3C{-}CH_3,$$

$$\text{1-адамантанол (OH)} \xrightarrow{\text{ТМА}} \text{1-метиладамантан}$$

Интересно отметить, что метилирование третичных циклических спиртов идет с частичным обращением конфигурации хирального центра. Так, согласно [3], стереоизомерные 4-трет.бутил-1-этилциклогексанолы (I—II) превращаются в смесь *цис-* и *транс-*4-трет.бутил-1-метил-1-этилциклогексанов (III—IV). Реакция идет под действием трехкратного избытка ТМА в присутствии следов воды, играющей роль катализатора. Сообщается также, что побочными продуктами реакции являются углеводороды V, VI, образовавшиеся в результате элиминирования гидроксила.

Сложнее проходит реакция ТМА со стереоизомерными винилкарбинолами VII, VIII. Общий выход продуктов метилирования для каждого изомера не превышает 30%, причем на долю ожидаемых изомерных углеводородов IX, X приходится 13—23%. В качестве главного продукта был получен 4-трет.бутилпропилиденциклогексан (XI), образование которого связано со скелетной перегруппировкой соединений IX, X, протекающей в жестких условиях под действием ТМА.

I, VII + II, VIII $\xrightarrow{\text{ТМА}}$ III, IX + IV, X + VI, XI + V

$(R = C_2H_5,\ CH{=}CH_2;\ R' = CH_3)$

Тот факт, что реакция катализируется протонными кислотами (H_2O, CH_3CO_2H и т. д.) и протекает с частичным обращением конфигурации, позволил предложить для нее карбкатионный механизм [2]. На первой стадии происходит взаимодействие ТМА с молекулой спирта, приводящее к алюмоксану XII, существующему в димерной форме XIIa. Далее следует миграция метильной группы, приводящая к метилированному производному.

$$R_3C{-}OH + (CH_3)_3Al \longrightarrow \underset{\text{XII}}{(CH_3)_2Al{-}O{-}CR_3},$$

$$2(CH_3)_3Al + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3Al \ldots \overset{H}{\overset{|}{O}}{-}Al(CH_3)_2 + CH_4$$

XIIa $\longrightarrow$

$\longrightarrow R_3C{-}CH_3 +$

Ненасыщенные спирты образуют с АОС алкоголяты, которые далее могут вступать в реакцию гидроалюминирования [4]. Следует отметить, что в одной из работ сообщалось о неудачной попытке гидроалюминирования алюмината аллилового спирта [5].

Захаркин и Савина [4] показали возможность получения алюминийгетероциклов, путь образования которых ясен из приводимой ниже схемы. Важным обстоятельством является обязательное применение некоторого избытка ДИБАГ, в отсутствие которого циклизация первоначально образовавшегося АОС XIII не происходит. Таким образом, из аллилового спирта был получен Al-изобутил-1,2-оксаалюмолан (XIV), из 3-бутенола — соединение XV. Окисление АОС XIII—XV приводит после гидролиза к соответствующим диолам.

$$CH_2{=}CH(CH_2)_nOH \xrightarrow{\text{ТИБА}} CH_2{=}CH(CH_2)_nOAlR_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} R_2AlCH_2CH_2(CH_2)_nOAlR_2 \ (\text{XIII})$$

$$\downarrow$$

$$\text{цикл: } (CH_2)_n,\ O,\ Al{-}R \;+\; AlR_3$$

XIV: $n=1$
XV: $n=2$ $(R = i\text{-}C_4H_9)$.

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2OH + OHCH_2CH_2(CH_2)_nOH \xleftarrow{O_2}$$

Наличие различных заместителей у атома алюминия в соединении XIV позволяет провести ряд селективно протекающих превращений. Так, при 0° С АОС XIV количественно реагирует с одним молем брома, давая после гидролиза изобутилбромид и н.пропанол. Карбоксилирование даже в жестких условиях (250°, 250 атм CO_2) идет практически только за счет связи $C{-}i\text{-}C_4H_9$, что доказывается образованием главным образом изовалериановой кислоты и лишь следов γ-оксимасляной кислоты [6].

XIV (цикл O—Al—i-C_4H_9):

$$\xrightarrow{Br_2} \text{цикл O—Al—Br} + i\text{-}C_4H_9Br \xrightarrow{H_2O} C_3H_7OH + i\text{-}C_4H_9Br$$

$$\xrightarrow{CO_2} \text{цикл O—Al—}OCOC_4H_9\text{-}i \xrightarrow{H_2O} C_3H_7OH + (CH_3)_2CHCH_2CO_2H$$

Согласно [7], алюминийгетероциклы могут быть получены из аллильных спиртов, содержащих дизамещенную двойную связь. Так, 2-пентен-4-ол реагирует с ТИБА, давая алкоголят, который в присутствии ДИБАГ при 140° С циклизуется с образованием АОС XVI. Его структура подтверждается образованием 2-пентанола и изобутана при гидролизе и 2,4-пентандиола и изобутанола при окислении. Этот же путь был использован для синтеза некоторых циклических спиртов и диолов. Например, *транс*-1-окси-2,5,9-циклододекатриен с ТИБА образует алкоголят, превращение которого в алюмогетероцикл XVII идет в присутствии ДИБАГ при 150° С. Гидролизом XVII был получен *транс*-циклододекадиенол (XVIII), тогда как окисление привело к диолу XIX [7].

На протекание внутримолекулярной циклизации сильное влияние оказывают стереохимические факторы. *транс*-Пинокарвеол (XX) дает с ТИБА только алкоголят. Циклизация в алюмоксид XXI невозможна из-за аксиального расположения гидроксильной группы [7].

Весьма характерным свойством оксаалюмоланов является их способность к образованию производных циклопропана при пиролизе; соответственно из циклогексаналюмоксидов были получены производные циклобутана [8].

Следует отметить, что комплексы, имеющие фрагмент циклоалюминийоксида, образуются при взаимодействии аллильных спиртов с $LiAlH_4$, а также при восстановлении этим реагентом α, β-ненасыщенных альдеги-

дов, кетонов и эфиров кислот. Эти комплексы при пиролизе дают производные циклопропана наряду с непредельными углеводородами.

Гидроалюминирование аллильных спиртов с помощью $LiAlH_4$ протекает внутримолекулярно. Особенно легко эта реакция идет, если одним из заместителей при двойной связи является ароматический радикал. Согласно [9], реакция трет.бутил-3-фенилаллилового спирта с $LiAlH_4$ протекает по следующей схеме, доказанной с помощью дейтерометки [9].

Ацетиленовые спирты, содержащие аллильную гидроксильную группу, восстанавливаются $LiAlH_4$ до α, β-ненасыщенных спиртов. Восстановление обычно проходит стереоспецифично и продукты имеют Е-конфигурацию. Так, например 2-бутин-1-ол был восстановлен в Е-кротиловый спирт [10].

Восстановление тройной связи 2-бутин-1,4-диола с помощью $LiAlH_4$ происходит более стереоспецифично, чем при использовании ДИБАГ. Однако, отмечается, что выходы (Е)-2-бутен-1,4-диола и в том и в другом случае небольшие [11]. Реакция ДИБАГ с 1-этинилциклогексанолом при 60° С приводит к 1-винилциклогексанолу с выходом 48%.

Согласно последним данным [12], существенное влияние на стереоселективность восстановления ацетиленовых спиртов оказывает растворитель. Так, 3-гептинол при обработке $LiAlH_4$ в диоксане дает *транс*-3-гептенол, тогда как в изопропиловом эфире образуется смесь Z- и Е-спиртов с преобладанием первого (75%).

Таблица 1

Гидроалюминирование изомерных гексенолов ДИБАГ [15]

Образующиеся диолы	Исходные гексенолы, %					
	2-гексенол		3-гексенол		4-гексенол	
	−	+	−	+	−	+
1,2-Гександиол	31	8	—	—	—	—
1,3-Гександиол	69	36	87	19	—	—
1,4-Гександиол	—	11	13	11	79	12
1,5-Гександиол	—	4	—	4	21	8
1,6-Гександиол	—	42	—	66	—	80
Общий выход диолов	8	24	29	46	34	64

Примечание. + Использование $Ti(OC_4H_9)_4$, — без $Ti(OC_4H_9)_4$.

Гидроалюминирование непредельных спиртов различного строения было успешно использовано для синтеза диолов. В частности, 4-пентенол [4] и 2,7-октадиенол [7, 13] реагируют с ТИБА, давая алкоголяты, а затем полимерные АОС XXII, XXIII, при окислении которых образуются 1,5-пентандиол и *транс*-2-октен-1,8-диол. Как видно, в указанных случаях циклизации не происходит из-за трудности образования 7- и 10-членных циклов. Полимерные АОС XXIV, XXV были получены при взаимодействии 4-винилциклогексанола и 4-циклооктенола с ТИБА. Окисление АОС привело к диолам [7, 13].

Согласно данным Азингера с сотр. [14, 15], в ряде случаев гидроалюминирование аллильных спиртов может приводить после окисления к образованию некоторого количества 1,2-диолов. Например, из 2-гексенола с выходом 8% была получена смесь 1,2- и 1,3-гександиолов в соотношении 31 : 69. Интересным является наблюдение авторов о возможности получения α, ω-диолов из непредельных спиртов с внутрицепной двойной связью при действии ДИБАГ в присутствии $Ti(OC_4H_9)_4$. Реакция алкоголятов с ДИБАГ идет при 100° С.

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH_2OAlR_2 \xrightarrow{ДИБАГ,\ O_2} CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_2CH_2OH + CH_3CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2OH$$

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH_2OAlR_2 \xrightarrow{AlR_3+Ti(OC_4H_9)_4} HO(CH_2)_6OH$$

В табл. 1 приведены данные, демонстрирующие возможность превращения в гександиолы гексенолов различного строения.

РЕАКЦИИ С ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ

Простые эфиры образуют с АОС молекулярные комплексы, имеющие, как правило, состав 1 : 1. Однако для некоторых эфиров (диоксан, ТГФ) известны комплексы состава 1 : 2 и 2 : 1. Большинство комплексов весьма прочно, многие удалось перегнать в вакууме. Разложение эфиратов наступает при нагревании, причем температура разложения зависит от строения составляющих. Например, эфират ТЭА разлагается при 250° С по следующему уравнению [16]:

$$(C_2H_5)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2 \xrightarrow{t} C_2H_4 + C_2H_6 + (C_2H_5)_2AlOC_2H_5.$$

Термическое превращение тетрагидрофураната три(трет.бутил)алюминия идет при 170° С с внутримолекулярным восстановлением [17]

$$[(CH_3)_3C]_3Al \cdot O(CH_2)_4 \longrightarrow [(CH_3)_3C]_2AlH \cdot O(CH_2)_4 + (CH_3)_2C{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(CH_3)_3C]_2Al{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3.$$

Комплекс ДИБАГ с ТГФ расщепляется, давая бутилокси(диизобутил)алюминий [18].

Расщепление С—О-связей в диглиме под действием диметилалюминийгидрида наступает уже при 80° С, приводя к алкоголятам трех типов [19]:

$$(CH_3OCH_2CH_2)_2O \xrightarrow{(CH_3)_2AlH} [(CH_3)_2AlOCH_2CH_2]_2O + (CH_3)_2AlOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3 + (CH_3)_2AlOCH_2CH_2OCH_3.$$

Интересно протекает взаимодействие ТГФ с ДЭАХ в присутствии металлического калия. Продуктом реакции является тетрагидрофуранат АОС (XXVI) [20].

$$2R_2AlCl + 2\,C_4H_8O + 2K \longrightarrow \underset{\textbf{XXVI}}{R_2AlO(CH_2)_4{-}AlR_2 \cdot OC_4H_8} + 2KCl.$$

Циклические эфиры оксетанового типа очень легко взаимодействуют с соединениями типа $(C_2H_5)_2AlX$. Как видно из приводимой ниже схемы, эта реакция может служить удобным методом получения 3-дизамещенных пропанолов [21].

$$R_2C(CH_2)_2O + (C_2H_5)_2AlX \longrightarrow (C_2H_5)_2AlOCH_2CR_2CH_2X \longrightarrow HOCH_2CR_2CH_2X$$

(R=H, CH_3, CH_2Cl; X=Cl, CN).

Реакция оксетанов с ДЭАГ приводит к восстановительному расщеплению с образованием диэтилпропилоксиалюминия. Исход реакции оксетанов с ТЭА зависит от температуры: ниже 100° С происходит образование уже упомянутого соединения, тогда как повышение температуры приводит к введению этильного радикала.

$$R_2C(CH_2)_2O \xrightarrow[\text{ТЭА} < 100^\circ]{(C_2H_5)_2AlH} (C_2H_5)_2AlOCH_2CR_2CH_3$$

$$R_2C(CH_2)_2O \xrightarrow[>100^\circ]{\text{ТЭА}} (C_2H_5)_2AlOCH_2CR_2CH_2C_2H_5$$

(R=H, CH_3, CH_2Cl).

Интересно отметить, что при взаимодействии оксетана (R=H) с ТЭА в ароматических растворителях образуются продукты алкилирования типа XXVII. Для замещенных оксетанов (R = CH_3, CH_3Cl) наблюдалось только восстановление [21].

$$R_2C(CH_2)_2O \xrightarrow{\text{ТЭА}} (C_2H_5)_2AlOCH_2{-}CR_2{-}CH_3$$

$$R_2C(CH_2)_2O \xrightarrow{ArH} \underset{\textbf{XXVII}}{(C_2H_5)_2Al{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}Ar}$$

(R=CH_3, CH_2Cl).

В недавно опубликованном патенте показано, что ДИБАГ и ТИБА могут быть использованы для расщепления эфиров стероидов эстранового типа [22]. Выходы, как правило, весьма высоки (80—95%).

(Схема: 3-OCH_3-эстран-17-ол → 3-HO-производное; 1-OCH_3-4-метилэстран-17-ол → 1-OH-производное.)

Согласно [23], реакция расщепления диалкиловых, диариловых, или алкилариловых эфиров ТЭА может быть инициирована фотохимически. Реакция идет при комнатной температуре и УФ-облучении, давая углеводороды, спирты или фенолы.

$$R_1—O—R_2 \xrightarrow{\text{ТЭА}, h\nu} R_1H + R_2H + R_1—R_2 + R_2—C_2H_5 + R_1OH + R_2OH.$$

Для эфиров, содержащих двойную или тройную углерод—углеродную связь, также характерно образование комплексов, которые устойчивы до 20° С. При более высокой температуре происходят реакции, затрагивающие как двойную, так и эфирную связи. Так, при взаимодействии эквимольных количеств ТЭА и аллилпропилового эфира не происходит реакции присоединения по двойной связи, а имеет место расщепление углерод — кислородной связи аллильной группы с образованием пропоксидиэтилалюминия и 1-пентена [24]. Присоединение не наблюдается даже в том случае, когда применяют мольный избыток ТЭА. По этой же схеме происходит взаимодействие и других алкил- и арилаллиловых эфиров.

Как предполагают авторы, неспособность ТЭА присоединяться по двойной связи изученных аллильных эфиров может быть объяснена снижением электронной плотности у гетероатома в результате комплексообразования, что приводит к уменьшению активности двойной связи.

$$(C_2H_5)_3Al + H_2C{=}CH—CH_2—OC_3H_7 \longrightarrow (C_2H_5)_2AlOC_3H_7 + C_2H_5CH_2CH{=}CH_2.$$

В отличие от ТЭА, ДИБАГ легко присоединяется по двойной связи ненасыщенных эфиров с образованием смешанных АОС с заместителем в алкильном радикале. Так, например, из пропилаллилового эфира и ДИБАГ с хорошим выходом был получен 3-пропоксипропилдиизобутилалюминий (XXVIII, $R = C_3H_7$). Аналогичное соединение образуется из этилаллилового эфира.

$$ROCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}}$$

```
          CH2—CH2
         /       \
   R—O            CH2
        ·.       /
          Al
         /  \
  i-C4H9      C4H9-i      (R = C2H5, C3H7).
        XXVIII
```

Соединения типа XXVIII легко перегоняются и термически довольно устойчивы.

Реакция ДИБАГ с фенилаллиловым эфиром приводит к расщеплению С—О-связи аллильной группы с образованием в конечном счете фенола [24]. При более подробном изучении этой реакции [25] оказалось, что в газообразных продуктах, образующихся в процессе реакции, кроме пропилена содержится также циклопропан в количестве 41—43%. Образование циклопропана в этом случае объясняют только тем, что при взаимодействии ДИБАГ с фенилаллиловым эфиром наряду с гидрогенолизом происходит также присоединение по двойной связи с образованием γ-феноксизамещенного АОС XXIX, которое в условиях реакции (90—100° С) распадается. Соединение XXIX менее устойчиво, чем соответствующие алкоксипроизводные, по-видимому, за счет того, что феноксигруппа легче отщепляется в виде аниона, чем алкоксигруппа.

$$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_5 \xrightarrow{ДИБАГ} R_2AlOC_6H_5 + CH_2{=}CHCH_3$$

$$\left[R_2Al(CH_2CH_2CH_2)\leftarrow O(OC_6H_5)\right] \text{ XXIX} \xrightarrow{100^\circ C} R_2AlOC_6H_5 + \triangle \quad (R{=}i\text{-}C_4H_9).$$

Термолиз внутрикомплексных АОС, образующихся при гидроалюминировании алкилаллиловых эфиров, был предложен Захаркиным [26] в качестве весьма удобного метода синтеза циклопропанов.

$$CH_2{=}C(R_1)C(R_2)(R_3)OC_2H_5 \xrightarrow{ДИБАГ} (i\text{-}C_4H_9)_2Al\text{—}CH_2CH(R_1)C(R_2)(R_3)O(C_2H_5)\rightarrow Al \xrightarrow{180^\circ C} \text{циклопропан}(R_1,R_2,R_3) + (i\text{-}C_4H_9)_2AlOC_2H_5$$

$(R_1{=}H,\ CH_3;\ R_2{=}H,\ CH_3;\ R_3{=}H,\ CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7).$

Неудачной была попытка гидроалюминирования стереоизомерных дипентениловых эфиров XXX, XXXI. Эти соединения образуются в виде смеси при гидролизе 4-хлор-2-пентена в присутствии щелочных реагентов [27]. Гидроалюминирование двумя молями ДИБАГ не идет при 100° С, в более жестких условиях (150° С, 20 час.) происходит расщепление С—О-связи, о чем можно судить по образованию после гидролиза 2-пентен-4-ола [7]. Интересно отметить зависимость устойчивости молекулярных комплексов ТИБА от стереоизомерии эфиров. Смесь изомеров образует с ТИБА комплекс, при нагревании которого в вакууме отгоняется только практически чистый изомер XXX. Эфир XXXI остается в связанном виде и может быть выделен после разложения комплекса водой. Можно предположить, что комплекс ТИБА с эфиром XXXI вследствие больших стерических затруднений менее устойчив, чем эфират соединения XXX.

$$CH_3CH{=}CHCH(Cl)CH_3 \xrightarrow{H_2O} \text{XXX} + \text{XXXI}$$

Виниловые эфиры реагируют с ДИБАГ с образованием олефинов и алкоксидиизобутилалюминия [24, 25, 28]. Считается, что реакция может протекать по следующим двум возможным схемам. Первая предусматривает гидроалюминирование с последующим элиминированием эфирного остатка [29], а вторая схема включает образование комплекса с отщеплением олефина через четырехцентровой интермедиат XXXII [30].

$$R_2AlH + HC{=}C{-}OR' \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} R_2Al{-}CH{-}CH{-}OR' \longrightarrow \; >C{=}C< \; + R_2AlOR'$$

$$HC{=}C{-}OR' \cdots HAlR_2 \longrightarrow HC{=}C\cdots OR' \cdots H{-}AlR_2 \quad \text{XXXII} \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

Согласно патенту [31], реакция ДЭАГ с дивиниловым эфиром приводит к гидроалюминированию одной двойной связи с образованием диэтил-β-винилоксиэтилалюминия. Реакция этилалюминийдигидрида с дивиниловым эфиром приводит к этил-*бис*-(β-винилоксиэтил)алюминию. Взаимодействие ТПА с диаллиловым эфиром приводит после гидролиза к 3,3′-дигидроксипропиловому эфиру и 3-аллилокси-1-пропанолу. Однако эти данные впоследствии не были подтверждены.

Если винильная двойная связь удалена от эфирной группы более чем на два углеродных атома, то протекает только реакция гидроалюминирования [32]. Так, 3-бутенил- и 4-пентенилэтиловые эфиры при взаимодействии с ДИБАГ дают соответственно диизобутил(4-этоксибутил)алюминий и диизобутил(5-этоксипентил)алюминий [33]. Эти соединения являются циклическими внутрикомплексными соединениями, что подтверждается измерением молекулярных весов. Они в значительной степени ассоциированы за счет образования межмолекулярных связей. Соединения термически устойчивы до 200° С. Пиролиз при 230° С приводит соответственно к циклобутану или циклопентану и этоксидиизобутилалюминию.

$$H_2C{=}CH{-}(CH_2)_n{-}OC_2H_5 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \text{цикл: } CH_2{-}(CH_2)_n,\ CH_2,\ O{-}C_2H_5,\ AlR_2 \xrightarrow{230^\circ C}$$

$n = 2, 3$

$$\longrightarrow \text{цикло-}(CH_2)_n + R_2AlOC_2H_5 \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

Опыты по гидроалюминированию 1-метокси- и 1-фенокси-2,7-октадиена с помощью ДИБАГ при 80° С показали, что реакция проходит в основном по изолированной винильной группе, давая три-(8-метокси)- и три-(8-фенокси-2-октенил)алюминий. Гидролиз этих АОС приводит к метокси- и фенокси-2-октенам. Авторы работы [13] отмечают, что соединение XXXIII устойчиво в довольно жестких условиях (120° С, 10 час.), в то время как АОС XXXIV в процессе получения частично расщепляется с образованием фенола.

$$\text{CH}_2{=}\text{CH}(CH_2)_3\text{CH}{=}\text{CHCH}_2\text{OR} \longrightarrow Al[-(CH_2)_5CH{=}CHCH_2OR]_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2OR$$

XXXIII: $R = CH_3$

XXXIV: $R = C_6H_5$

Описано взаимодействие метилпропаргилового эфира с ДИБАГ [25]. По аналогии с гидроалюминированием замещенных ацетиленов можно было бы ожидать протекание реакции присоединения с образованием ненасыщенного АОС. Однако оказалось, что происходит гидрогенолиз эфирной связи с образованием метоксидиизобутилалюминия и аллена. Таким образом, при расщеплении происходит ацетилен-алленовая перегруппировка. Реакция ДИБАГ с 1-метокси-1-гексином приводит к 1-гексину и метоксидиизобутилалюминию [28].

$$HC{\equiv}C{-}CH_2OCH_3 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} H_2C{=}C{=}CH_2 + R_2AlOCH_3,$$

$$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}OCH_3 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} C_4H_9C{\equiv}CH + R_2AlOCH_3 \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

РЕАКЦИИ С НАСЫЩЕННЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

Альдегиды и кетоны образуют с триалкилатами алюминия донорно-акцепторные комплексы, стабильность которых зависит от строения АОС и карбонильного соединения [33]. Большинство кетонных комплексов устойчиво до 0—20° С, комплексы альдегидов стабильны лишь при низких температурах. Например, комплекс уксусного альдегида с этилэтоксиалюминийбромидом разлагается уже при —20° С [34].

Таким образом, взаимодействие АОС с альдегидами и кетонами начинается с комплексообразования. Дальнейшее превращение комплекса определяется многими причинами, главными из которых являются строение альдегида (кетона) и условия реакции. Установлено, что взаимодействие триалкилатов алюминия с альдегидами и кетонами может протекать в трех направлениях: присоединение (алкилирование), восстановление и енолизация. Последнее превращение может осложняться реакцией конденсации, протекающей между енольным алюминатом и молекулой альдегида или кетона. Естественно, что эти реакции возможны только для енолизующихся карбонильных соединений.

$$\underset{\textbf{XXXV}}{R_2C\,HC(R')(R){-}OAlR} \xrightarrow{H_2O} R_2CHC(R)(R'){-}OH$$

$$\uparrow$$

$$R_2CHC(=O)R + AlR_3 \longrightarrow \underset{\textbf{XXXVI}}{R_2CHCH(R)OAlR_2'} \xrightarrow{H_2O} R_2CHCRHOH$$

$$\downarrow$$

$$R_2CH{=}C(R)OAlR_2' \xrightarrow{R_2CHCOR} R_2CHC(R)(R_2CCOR)OAlR_2' \xrightarrow{H_2O} R_2CHC(R)(R_2CCOR){-}OH \longrightarrow R_2C{=}CRCR_2COR$$

Рассмотрим конкретные примеры. Изучено сравнительно небольшое число альдегидов в реакциях с АОС. Ацетальдегид реагирует с ТЭА и ТИБА уже при —70° С, давая в качестве главных продуктов соединения типа XXXV и XXXVI. Реакция с ТМА начинается лишь при —20° С, приводя к образованию наряду с этими соединениями продуктов вторичных реакций. К числу последних следует отнести сложные эфиры (конденсация Тищенко), а также кетоны, образовавшиеся в результате окисления спиртов по Оппенауэру [35].

$$CH_3CHO \xrightarrow{AlR_3} CH_3CH(R)-OAlR_2 \xrightarrow{H_3CCHO} C_2H_5-OAlR_2 + RC(=O)CH_3 + CH_3CO_2CH(R)CH_3$$

$$CH_3CH(R)-OAlR_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(R)OH \quad \text{XXXVII}$$

$$C_2H_5-OAlR_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH$$

$(R = CH_3,\ C_2H_5,\ i\text{-}C_4H_9)$.

Согласно [35], соотношение между продуктами несколько зависит от радикала при атоме алюминия. Провести реакцию совершенно селективно как присоединение с образованием спирта XXXVII удается с применением ТМА при —78° С. Реакция с ТИБА протекает преимущественно как восстановление, приводя к этанолу. Сообщается, что комплекс $[(C_2H_5)_2AlOLi \cdot Al(C_2H_5)_3]$ реагирует с избытком ацетальдегида, давая исключительно 2-бутанол [35]. Считается, что селективность реакции можно объяснить образованием шестичленного переходного комплекса XXXVIII. Тот факт, что аналогичный комплекс, полученный на основе ТИБА $[(i\text{-}C_4H_9)_2AlOLi] \cdot Al(i\text{-}C_4H_9)_3]$, служит только восстановителем, объясняется существованием интермедиата XXXIX [35].

$$\underset{\text{XXXVIII}}{[H_3C(H)C{=}O \rightarrow AlR_3-O \rightarrow AlR_3]} \longrightarrow H_3C(H)C(R)-O-AlR_2(R)-O(Li)-AlR_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH(R)OH \quad (R{=}C_2H_5),$$

$$\underset{\text{XXXIX}}{[H_3C(H)C{=}O \rightarrow Al(C_4H_9)_2-O(Li) \rightarrow Al(C_4H_9)_2CH_2C(H)(CH_3)_2]} \longrightarrow H_3C(H)(H)C-O-Al(C_4H_9)_2-O(Li)-Al(C_4H_9)_2 + (H_3C)_2C{=}CH_2.$$

Высокая восстановительная активность триалкилатов алюминия по отношению к альдегидам отмечена в ряде работ. Так, Меервейн показал, что хлораль и бромаль реагируют с ТЭА, давая трихлор- и трибромэтанолы с выходом не менее 70% [36]. Бензальдегид и анисовый альдегид восстанавливаются ТИБА в бензиловые спирты, коричный альдегид превра-

щается в коричный спирт [37]. При взаимодействии ароматических альдегидов с ТЭА протекают параллельно реакции восстановления в бензиловые спирты и алкилирования с образованием вторичных спиртов [36].

$$R-C_6H_4-COH \xrightarrow{ТЭА} R-C_6H_4-CH_2OH + R-C_6H_4-CH(C_2H_5)OH$$

В зависимости от типа заместителя удельный вес алкилирования изменяется. В частности, повышение электроотрицательности заместителя в ряду $CH_3 < H < Cl$ приводит к снижению выхода вторичного спирта и содержание продукта алкилирования в смеси изменяется соответственно (в %) 91, 84, 68. Весьма гладко реагирует с бензальдегидом тетраметилалюминат лития, давая в качестве единственного продукта 1-фенилэтанол [38].

Довольно обстоятельно исследованы реакции альдегидов с АОС, содержащими ненасыщенные радикалы. Реакции металлоорганических соединений аллильного типа с альдегидами исследованы французскими авторами [39—45]. Было, в частности, показано, что присоединение аллилсесквиалюминийбромида, полученного из бромистого аллила и алюминия, к альдегидам проходит нормально с образованием соответствующих вторичных и третичных спиртов. Следует отметить, что реакция проходит также с формальдегидом, приводя к гомоаллиловому спирту. Выходы в большинстве случаев вполне удовлетворительны (50—70%) [39, 41—43]. АОС с аллильными радикалами более сложного строения в ходе реакции перегруппировываются. Например, циннамилалюминийсесквихлорид реагирует с альдегидами следующим образом [46].

$$C_6H_5CH{=}CHCH_2Al_{2/3}Cl \xrightarrow{RCOH} RCHOH{-}CH(C_6H_5)CH{=}CH_2.$$

Как показали Цвайфель и Стил [47, 48], АОС винильного типа, получаемые из ацетиленов, могут быть использованы для синтеза первичных и вторичных аллильных спиртов. В качестве реагентов используются литиевые ат-комплексы. Характерно, что если ат-комплекс приготавливать, добавляя к ДИБАГ сначала метиллитий, а затем ацетиленовый углеводород, то образующийся после реакции с формальдегидом спирт имеет *транс*-геометрию двойной связи.

$$R_2AlH + CH_3Li \longrightarrow LiAlR_2(CH_3)H \xrightarrow{C_2H_5C\equiv CC_2H_5}$$

$$\longrightarrow \left[(H)(H_5C_2)C{=}C(C_2H_5)(AlR_2CH_3)\right]Li \xrightarrow{CH_2O} (H)(H_5C_2)C{=}C(C_2H_5)(CH_2OH)$$

Изменение порядка приготовления ат-комплекса ведет к получению геометрических изомеров. Например, в одном из опытов 3-гексин гидроалюминировали действием ДИБАГ (*цис*-процесс), а затем полученное АОС кватернизовали метиллитием. После обработки комплекса формальдегидом был получен изомерный 2-этил-2-пентенол.

$$C_2H_5C\equiv CC_2H_5 \xrightarrow{R_2AlH} (H)(H_5C_2)C{=}C(AlR_2)(C_2H_5) \xrightarrow{CH_3Li}$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} H \\ H_5C_2 \end{matrix} \!\!>\! C{=}C \!<\!\! \begin{matrix} AlR_2CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right] Li \xrightarrow{CH_2O} \begin{matrix} H \\ H_5C_2 \end{matrix} \!\!>\! C{=}C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ C_2H_5 \end{matrix} \quad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

Указанная реакция весьма гладко идет с монозамещенными ацетиленами. Так, комплекс, полученный из 1-гексина, ДИБАГ и CH_3Li, реагирует с формальдегидом и ацетальдегидом, давая 2-гептенол и 3-октен-2-ол [48].

$$C_4H_9C{\equiv}CH \xrightarrow[CH_3Li,\ RCOH]{ДИБАГ} \begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C{=}C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ CHROH \end{matrix} \quad (R = H,\ CH_3).$$

Прево и Гаудемар [49] впервые установили, что пропаргилалюминий-сесквибромид, получающийся при действии пропаргилбромида на металлический алюминий в растворе ТГФ, реагирует с альдегидами, давая вторичные ацетиленовые спирты. Эта реакция впоследствии была исследована более подробно авторами работы [50], показавшими возможность синтеза целого ряда спиртов. В частности, в реакцию введены алифатические и ароматические альдегиды. Выходы спиртов 20—70%.

$$R{-}COH + HC{\equiv}CCH_2Al_{2/3}Br \longrightarrow RCHOHCH_2{-}C{\equiv}CH$$
$$(R = CH_3,\ C_3H_7,\ C_6H_5,\ \alpha\text{-фурил}).$$

Как показали Захаркин и Гавриленко [51—53], альдегиды различного строения весьма гладко реагируют с АОС, содержащими ацетиленовые радикалы (табл. 2). Характерно, что в реакцию вступают как ацетиленовые комплексы, так и диалкилалкинилпроизводные. Реакции идут согласно следующим схемам:

$$R'COH + RC{\equiv}C{-}Al(C_2H_5)_2 \longrightarrow RC{\equiv}CCHR'OH,$$

$$2R'COH + MAl(C_2H_5)_2(C{\equiv}CR)_2 \longrightarrow MAl(C_2H_5)_2[OCH(R')C{\equiv}CR]_2 \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow 2RC{\equiv}CCHR'OH,$$

$$MAl(C{\equiv}CR)_4 + 4R'COH \longrightarrow MAl(O{-}CH(R')C{\equiv}CR)_4 \xrightarrow{H_2O} 4RC{\equiv}C{-}\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}HOH$$
$$(M = Li,\ K,\ Na;\ R = R' = CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5).$$

Таблица 2

Присоединение ацетиленовых ат-комплексов к альдегидам [51]

Альдегид	Комплексный ацетиленид	Растворитель	T, °C	Ацетиленовый спирт	Выход, %
Масляный	$NaAl(C{\equiv}CH)_4$	ТГФ	60	$C_3H_7CHOHC{\equiv}CH$	35
	$NaAl(C{\equiv}CC_4H_9)_4$	»	60	$C_3H_7CHOHC{\equiv}CC_4H_9$	67
	$NaAl(C{\equiv}CC_4H_9)_4$	Пиридин	80	$C_3H_7CHOHC{\equiv}CC_4H_9$	51
	$NaAl(C{\equiv}CCH_2OCH_3)_4$	Диглим	100	$C_3H_7CHOHC{\equiv}CCH_2OCH_3$	62
	$KAl(C{\equiv}CC_4H_9)_4$	Диглим	100	$C_3H_7CHOHC{\equiv}CC_4H_9$	65
Бензойный	$NaAl(C{\equiv}CC_6H_5)_4$	ТГФ	60	$C_6H_5CHOHC{\equiv}CC_6H_5$	78
	$LiAl(C{\equiv}CC_6H_5)_4$	»	60	$C_6H_5CHOHC{\equiv}CC_6H_5$	74

Согласно [54], альдегиды несколько более сложного строения могут присоединять комплексы ацетиленидов алюминия.

R–(бицикл)–$C{=}O$(H) $\longrightarrow$ R–(бицикл)–$CHOHC{\equiv}CH$ (R=Alk).

В работе Захаркина с сотр. [55] проведено сравнение реакционной способности непредельных АОС различного строения в реакции с ацетальдегидом. Как видно из схемы, взаимодействие проходит главным образом за счет непредельного радикала АОС.

$$(i\text{-}C_4H_9)_2Al{-}CR'{=}CHR^2 + CH_3COH \longrightarrow C_4H_9CHOHCH_3 + R^2CH{=}CR'{-}CHOHCH_3$$

$R' = H;\ R^2 = C_4H_9$ (76%),
$R' = H;\ R^2 = i\text{-}C_4H_9$ (81%),
$R' = R^2 = C_2H_5$ (72%),
$R^1 = R^2 = C_6H_5$ (100%).

Исследованию реакций кетонов с АОС посвящена значительно более обширная литература. Алифатические кетоны реагируют с ТЭА одновременно в трех направлениях алкилирования, восстановления и енолизации. Как видно из табл. 3, соотношение реагентов оказывает заметное влияние на относительный выход продуктов.

Таблица 3

Взаимодействие диэтилкетона с ТЭА при 25° С [56]

Кетон : ТЭА	Выход продуктов, %			Кетон : ТЭА	Выход продуктов, %		
	алкилирования	восстановления	енолизации		алкилирования	восстановления	енолизации
4 : 1	40	37	23	1 : 2	66	16	19
2 : 1	46	31	23	1 : 4	78	7	16
1 : 1	56	26	19				

Увеличение выхода продуктов присоединения (третичных спиртов) может быть достигнуто, если вместо ТЭА использовать его эфират. В табл. 4 приводятся результаты опытов, в которых проводилось сравнительное исследование реакций указанных реагентов с метилалкилкетонами [57].

Согласно [58], исход реакции пространственно затрудненных метилалкилкетонов с ТМА зависит от степени экранирования кетогруппы. Так, 1,1,1-трифенилацетон с эквивалентным количеством ТМА дает только продукт енолизации, существующий в виде комплексно связанного димера XL. Последний способен конденсироваться с ацетоном с образованием кетолата XLI, димерного в растворе бензола. Гидролиз XLI приводит к 4-окси-1,1,1-трифенил-4-метил-2-пентанону.

Таблица 4

Взаимодействие метилалкилкетонов с ТЭА и его эфиратом [57]

Алкил	Выход продуктов, %				Алкил	Выход продуктов, %			
	восстановления		алкилирования			восстановления		алкилирования	
	ТЭА	ТЭА·$(C_2H_5)_2O$	ТЭА	ТЭА·$(C_2H_5)_2O$		ТЭА	ТЭА·$(C_2H_5)_2O$	ТЭА	ТЭА·$(C_2H_5)_2O$
CH_3	17,4	—	44,7	—	i-C_4H_9	39,1	28,5	59,3	68,4
C_2H_5	25,2	10,8	27,3	70,4	n-C_5H_{11}	31,6	4,5	20,1	75,2
n-C_3H_7	14,9	—	34,3	—	i-C_5H_{11}	20,2	—	51,2	—
i-C_3H_7	40,8	15,6	10,4	80,6	C_6H_5	46,6	6,1	0	36,9
sec-C_4H_9	25,1	16,1	4,4	71,0					

$$R{-}COCH_3 \xrightarrow{\text{ТМА}} \text{XL} \xrightarrow{(CH_3)_2CO} \text{XLI} \xrightarrow{H_2O} RCOCH_2C(OH)(CH_3)_2$$

XL: $[R(CH_2{=})C{-}O{-}Al(CH_3)_2]_2$ (циклический димер с мостиковыми O)

XLI: $[RC(=O)CH_2C(CH_3)_2{-}O{-}Al(CH_3)_2]_2$ (хелат)

$(R = C(C_6H_5)_3)$.

Пинаколин, имеющий менее экранированную кетогруппу, реагирует с ТМА иначе. Главным отличием от трифенилацетона является способность пинаколина как к реакции алкилирования, так и енолизации. Удельный вес этих реакций зависит от соотношения реагентов. Так, если взять два эквивалента ТМА, то единственным направлением является алкилирование, приводящее к гемиалкоксиду XLII. При соотношении кетон : ТМА = = 1 : 1 был получен енолат XLIII. Интересно отметить, что гемиалкоксид XLII способен вызывать самоконденсацию пинаколина. Продуктом этой реакции является кетолат XLIV, гидролизующийся с образованием диметилтрет.бутилкарбинола и 5-окси-2,2,5,6,6-пентаметил-3-гептанона. Реакция XLII с трифенилацетоном привела только к енолизации последнего и образованию енолата XLV (схема 1 на стр. 173).

В патентной литературе описан единственный пример реакции между алюмогетероциклом и кетонами [59]. Так, 1-изобутил-3-метилалюмо-3-циклопентен взаимодействует с диэтилкетоном согласно схеме 2.

Реакции кетонов с АОС, содержащими непредельные и ароматические радикалы, исследовались французскими авторами [39—45; 60, 61]. Аллилсесквибромид дает с метилпропилкетоном 4-окси-4-метил-1-гептен.

Схема 1

$R-COCH_3 \xrightarrow[1:1]{TMA}$ $R-C(CH_3)_2-O-[Al(CH_3)_2]_2-O-C(=CH_2)R$ XLIII

$R-COCH_3 \xrightarrow{TMA\ 1:2}$ $(CH_3)_2Al(\mu\text{-}OC(CH_3)_2R)(\mu\text{-}CH_3)Al(CH_3)_2$ XLII

XLII $\xrightarrow{2RCOCH_3}$ $(CH_3)_2Al(\mu\text{-}OC(CH_3)_2R)(\mu\text{-}OC(CH_3)(R)CH_2C(O)R)Al(CH_3)_2$ XLIV

XLII $\xrightarrow{R'COCH_3}$ $(CH_3)_2Al(\mu\text{-}OC(CH_3)_2R)(\mu\text{-}OC(=CH_2)R')Al(CH_3)_2$ XLV

XLIV $\xrightarrow{H_2O}$ $RC(CH_3)_2OH + RCOCH_2-C(OH)(R)-CH_3$

$(R=C(CH_3)_3;\ R'=C(C_6H_5)_3)$.

Схема 2

$R_2'C(OH)-C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ (H$_2$O; R$_2'$CO, Al–R)

$R_2'C(OH)-C(CH_3)_2-CH=CH_2$

$(R=i\text{-}C_4H_9;\ R'=C_2H_5)$.

Бензилалюминийсесквихлорид, реагируя с ацетоном, образует диметилбензилкарбинол [62]. О четко выраженной тенденции алюминийсесквигалогенидов аллильного типа присоединяться к кетонам через стадию перегруппировки можно судить по данным [40, 43, 45, 46, 61]. Так, кротил- и циннамилалюминий хлориды дают с кетонами перегруппированные спирты.

$$R-CH=CH-CH_2Al_{2/3}Cl \xrightarrow{R'R''C=O} CH_2=CH-CH(R)-C(R)(R'')-OH$$

$(R = CH_3, C_6H_5;\ R' = R'' = CH_3)$.

Таблица 5

Присоединение пентадиенилцинкбромида к кетонам в растворе ТГФ (20° С, 3 час.) [63]

Кетон	Конверсия, %	Спирты, %		Кетон	Конверсия, %	Спирты, %	
		XLVII	XLVI			XLVII	XLVI
CH_3COCH_3	67	100	0	$C_4H_9COC_4H_9$	70	90	10
$CH_3COCH(CH_3)_2$	65	99	1	$CH_3COCH(CH_3)_2$	90	83	17
$C_2H_5COC_2H_5$	54	93	7	$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$	71	0	100
$C_3H_7COC_3H_7$	82	90	10	$(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2$	64	0	100

В работе [63] приводятся интересные данные, позволяющие сопоставить реакционную способность Al-, Li- и Zn-органических соединений, содержащих пентадиеновый радикал. Было установлено, что реакция пентадиениллития с кетонами проходит с образованием в каждом случае смеси равных количеств двух изомерных спиртов XLVI и XLVII, один из которых является следствием аллильной перегруппировки литийдиена. Алюминийсесквигалогенид, полученный при реакции хлор-2,4-пентадиена с алюминием, дает с кетонами только разветвленные спирты типа XLVII. Таким образом, в процессе присоединения идет аллильная перегруппировка. Пентадиенилцинкбромид может реагировать либо в виде одной из изомерных форм или их смеси, что зависит исключительно от строения кетонов. Как видно из табл. 5, увеличение разветвленности кетона способствует образованию спиртов линейного строения. С кетонами, имеющими слабо экранированную кетогруппу, реакция идет с перегруппированным цинкбромидом, давая спирты типа XLVII.

$R(R')C{=}O$; M

XLVI XLVII

(X = Cl, Br; M = Zn—Br, $Al_{2/3}Cl$).

Взаимодействие кетонов с галогенпроизводными пропаргилалюминия, описанное впервые в работе [49, 64], послужило далее предметом довольно обстоятельных исследований [42, 62]. Так, в поисках соединений, обладающих наркотической активностью, авторы [65] синтезировали целый ряд третичных ацетиленовых спиртов. Как видно из табл. 6, выходы спиртов вполне удовлетворительны. Исход реакции пропаргилалюминийброми-

Таблица 6

Ацетиленовые спирты типа $R_1R_2CHOHCH_2C{\equiv}CH$ из кетонов и пропаргилалюминийбромида [66]

R_1	R_2	Выход, %	R_1	R_2	Выход, %
CH_3	CH_3	61	CH_3	C_6H_5	80
CH_3	C_2H_5	70	C_2H_5	$CH{=}CHCl$	—
CH_3	i-C_3H_7	70	C_5H_{10}	C_5H_{10}	80
CH_3	i-C_4H_9	80	C_6H_5	C_6H_5	76

да с ароматическими кетонами и хинонами зависит от строения последних. Так, антрон дает пропаргилантрол, бензил и фенантренхинон присоединяют только одну молекулу реагента, а аценафтенхинон и антрахинон образуют продукты диприсоединения [65].

OH OH R R OH R O O O (R = $CH_2C{\equiv}CH$).

Интересно сопоставить поведение пропаргильных соединений магния, кадмия, цинка и алюминия в реакции с кетонами. Согласно [66], в первых трех случаях реакция идет неоднозначно, наряду с ацетиленовыми спиртами образуются производные аллена. Так, содержание алленовых спиртов в опытах с магнийорганическими соединениями составляет 0—20%. Цинкорганические соединения дают до 55% алленовых спиртов, тогда как применение органокадмиевых реагентов позволяет получать преимущественно алленовые спирты. Пропаргилалюминийгалогениды образуют чистые ацетиленовые спирты, что было показано опытами с 3-пентаноном и диизопропилкетоном.

$$R{-}COR + HC{\equiv}C{-}CH_2M \longrightarrow R_2CHOHCH_2{-}C{\equiv}CH + R_2CHOHCH{=}C{=}CH_2$$

$$(M = Al_{2/3}Br,\ MgBr,\ ZnBr,\ CdBr;\ R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9).$$

Столь тонкие различия в поведении непредельных магний-, цинк- и алюминийорганических соединений создают возможность для гибкого оперирования этими реагентами при решении синтетических задач. Согласно [46, 47], этинильные производные алюминия реагируют с кетонами, давая третичные ацетиленовые спирты с выходами от умеренных до почти количественных. Например, диэтилбутин-1-ил- и диэтилпропин-1-илалюминий гладко взаимодействуют с ацетоном с образованием спиртов. Выход диметилпропинилкарбинола в опытах с дифенилпропин-1-илалюминием не превышает 30%.

$$R_2Al{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow{(CH_3)_2CO} (CH_3)_2C(OH)C{\equiv}C{-}R'$$

$$(R = C_2H_5,\ C_6H_5;\ R' = CH_3,\ C_2H_5).$$

Интересно отметить, что ацетилениды алюминия и комплексные ацетилениды также реагируют с кетонами по схеме присоединения. Необходимо указать на значительное понижение выходов по сравнению с реакциями альдегидов [51; 70]. Метоксиспирты ацетиленового типа были получены при взаимодействии α-метоксикетонов с пропаргилалюминийсесквибромидом [71]. Причем кетоны могут иметь пространственно затрудненные радикалы.

$$R{-}CH(OCH_3){-}COCH_3 + HC{\equiv}C{-}CH_2Al_{2/3}Br \longrightarrow R{-}CH(OCH_3){-}C(OH)(CH_3)CH_2C{\equiv}CH$$

($R = CH_3$, $i\text{-}C_3H_7$, $t\text{-}C_4H_9$)

Весьма обстоятельно изучено взаимодействие АОС с циклическими кетонами. Показано, что в зависимости от типа АОС могут быть получены вторичные или третичные спирты. Побочной реакцией является кротоновая конденсация, катализированная алкоголятами алюминия. Эта реакция может стать преобладающей, если в реакции участвуют легко енолизующиеся кетоны, например циклопентанон, циклогексанон, 4-метилциклогексанон. Согласно [72], реакция идет по приводимой ниже схеме. Эти данные позволили уточнить результаты раннего исследования [73].

Циклический кетон $(CH_2)_n$ $\xrightarrow{\text{ТИБА}}$ $OAl(i\text{-}C_4H_9)_2$-производное $(CH_2)_n$ + изобутилен (n=1,2)

$\downarrow H_2O$

OH-спирт $(CH_2)_n$ + продукт кротоновой конденсации (O, $(CH_2)_n$, $(CH_2)_n$) + OH-продукт $(CH_2)_n$, $(CH_2)_n$

Если циклогексаноны содержат заместитель у C_2, C_6, а также два и более заместителей, то алкилирование становится преимущественным направлением реакции. Очень удобным является также 4-трет.бутилциклогексанон, изученный особенно полно. Удобство применения этого кетона состоит в том, что наличие объемного заместителя препятствует свободной конверсии цикла. Установлено, что 4-трет.бутилциклогексанон реагирует с триалкилатами алюминия с образованием смесей аксиальных (*a*) и экваториальных (*e*) спиртов.

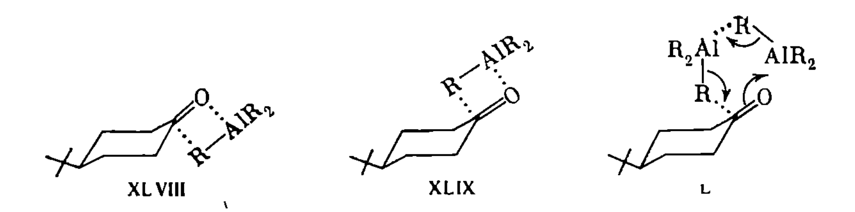
4-трет.бутилциклогексанон (O) $\xrightarrow{AlR_3}$ OH, R-спирт + R, OH-спирт

В работах, посвященных изучению стереохимии алкилирования кетонов различными металлорганическими соединениями, было установлено,

что присоединение реактивов Гриньяра к 4-трет.бутилциклогексанону приводит к образованию смеси спиртов с преобладанием аксиального изомера [74, 75]. Аналогичные результаты были получены в опытах с метильными производными лития, магния, кадмия и цинка [76, 77]. На этом основании было высказано предположение, что атака карбонильной группы металлорганической компонентой происходит в основном с наименее затрудненной стороны молекулы, т. е. в данном случае с экваториальной стороны, давая аксиальный спирт. Эти факты вполне соответствуют известному принципу подхода реагирующей группы с менее экранированной стороны молекулы («Steric approach control») [78].

В опытах с триалкилатами алюминия была установлена ранее ненаблюдавшаяся зависимость выхода стереоизомерных спиртов от соотношения кетона и АОС. Например, реакция 4-трет.бутилциклогексанона с ТМА или ТЭА в бензольном растворе при равных соотношениях реагентов приводит преимущественно к аксиальному спирту. Если взять избыток АОС, то основным продуктом реакции является экваториальный изомер. Применение в качестве растворителя эфира или ТГФ позволяет получить преимущественно аксиальный спирт. Эти данные позволили предложить две различные схемы присоединения ТМА и ТЭА в неполярных растворителях. Если соотношение АОС : кетон = 1 : 1, то реакция, начинаясь с комплексообразования, проходит через четырехчленные интермедиаты XLVIII, XLIX, из которых более предпочтительным является первый, приводящий к аксиальному спирту.

При избытке АОС в реакцию вступает димерная молекула, дающая с кетоном преимущественно шестичленное переходное состояние L, предшествующее образованию экваториального спирта. В эфирных растворителях ассоциаты АОС разрушаются за счет образования более прочных эфиратов, которые способствуют преимущественному образованию аксиальных спиртов через стадию интермедиата XLVIII [79—82].



Исход реакции существенно зависит от строения триалкилата алюминия. Так, например, в опытах с ТИБА независимо от растворителя образуется преимущественно экваториальный спирт. Таким образом, ТИБА вступает в реакцию преимущественно в виде ассоциата, дающий с кетоном интермедиат L. В табл. 7 приведены результаты наиболее интересных опытов.

Необходимо подчеркнуть, что, обсуждая стереохимию присоединения, мы временно уходили от рассмотрения продуктов восстановления. Вторичные спирты образуются в подавляющем большинстве случаев. Как показано в работе [82], соотношение между продуктами алкилирования и восстановления очень сильно изменяется в зависимости от строения АОС и некоторых других факторов. Как видно из данных, приводимых в табл. 8,

Таблица 7

Алкилирование 4-трет.бутилциклогексанона АОС [79—81]

АОС	Бензол			Эфир		
	АОС : кетон	выход спирта, %		АОС : кетон	выход спирта, %	
		a	*e*		*a*	*e*
ТМА	1,0	76	24	1 : 1	85	15
	3,0	12	88	3 : 1	87	13
ТЭА	1,0	88	12	1 : 1	88	12
	2,0	17	83	3 : 1	88	12
ТИБА	1,0	39	61	1 : 1	35	65
	2,0	40	60	2 : 1	36	64
ТФА	1,0	51	49	1 : 1	44	56
	2,0	27	73	3 : 1	44	56

применение кислот Льюиса ($AlCl_3$, алкилалюминийгалогениды) повышает выход продуктов алкилирования для метильных производных алюминия. У АОС с этильными радикалами в присутствии кислот Льюиса повышается восстановительная активность. Было показано, что использование триалкилатов алюминия со смешанными радикалами приводит к образованию двух типов третичных спиртов наряду с вторичными спиртами. Таким

Таблица 8

Взаимодействие 4-трет.бутилциклогексанона с АОС [82]

АОС	АОС : кетон	Выход спирта, %		
		метилированного	этилированного	вторичного
ТЭА	1 : 1	—	64	36
	2,9 : 1	—	74	26
ТЭА + $AlCl_3$	1 : 1	—	0	100
$(C_2H_5)_3Al_2(CH_3)_3$	1,5 : 1	50	38	12
$C_2H_5Al(CH_3)_2$	1 : 1	58	29	13
$(C_2H_5)_2AlCH_3$	1 : 1	21	60	19
ТМА + $AlCl_3$	0,98 : 1	100	—	0
$(CH_3)_3Al_2Cl_3$	1 : 1	100	—	0
$(CH_3)_2AlCl$	1 : 1	100	—	0
$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	0,93 : 1	—	43	57
$(C_2H_5)_2AlCl$	1 : 1	—	31	69

Таблица 9

Зависимость направления присоединения ТМА от строения и стереохимии циклогексанонов (0° С, 4 час.) [83]

Заместитель в циклогексаноне	АОС : кетон	Выход спирта, % *a*	Выход спирта, % *e*	Заместитель в циклогексаноне	АОС : кетон	Выход спирта, % *a*	Выход спирта, % *e*
2*e*-Метил	1 : 1	96	4	2*e*, 6*e*-Диметил	1 : 1	98	2
	2 : 1	27	73		2 : 1	43	57
2*e*-Метил-4*e*-трет.бутил	1 : 1	96	4	2*e*, 2*a*, 6*e*-Триметил	1 : 1	88	12
	2 : 1	33	67		2 : 1	46	54
2*a*-Метил-4*e*-трет.бутил	1 : 1	19	81	3*e*, 3*a*, 5*e*-Триметил	1 : 1	100	0
	2 : 1	13	87		2 : 1	73	27

образом, реакция протекает согласно следующей схеме:

$R'_xAlR''_{3-x}$

Влияние ориентации α-заместителей кетонов на направление атаки АОС было исследовано на ряде примеров. Установлено, что если α-заместитель является экваториальным, то найденная закономерность сохраняется. Реакции 2*e*-метил-4*e*-трет.бутил- и 2*e*, 6*e*-диметилциклогексанонов с ТМА при соотношении 1 : 1 приводят к образованию аксиальных спиртов с выходом до 96%. Применение избытка ТМА способствует повышению содержания экваториальных спиртов. Введение α-аксиального заместителя, как, например, в молекуле 2*a*-метил-4*e*-трет.бутилциклогексанона, приводит к преимущественному образованию экваториального изомера [83]. Некоторые заслуживающие внимания результаты приведены в табл. 9.

ТМА → 96% + 4%

ТМА → 19% + 81% ($R = CH_3$).

Согласно данным французских авторов [84, 85], присоединение пропаргилалюминийсесквибромида к терпеновым кетонам отличается высокой стереоселективностью. Так, ментон дает смесь пропаргилментола и пропаргилнеоментола, в которой на долю аксиального спирта приходится 95%. Присоединение к изоментону стереоспецифично, единственным продуктом реакции является пропаргилнеоизоментол; камфара дает пропаргилизоборнеол.

Интересно отметить, что практически аналогичный стереохимический исход имели реакции взаимодействия ментона и изоментона с этил- и аллилмагнийбромидами, а также с винилмагнийхлоридом.

95% 5%

При исследовании влияния температуры на стереохимию восстановления была найдена интересная зависимость. Так, 4-трет.бутилциклогексанон независимо от температуры образует смесь изомеров одинакового состава.

В реакциях α-замещенных циклогексанонов, и в особенности содержащих экваториальный заместитель, повышение температуры приводит к увеличению содержания аксиального спирта [83].

Интересно отметить, что в реакциях с 2-метилциклопентаноном была констатирована практически одинаковая стереохимия присоединения триалкилаланов и реагентов Гриньяра, о чем можно судить по приводимым ниже данным.

МОС	МОС : кетон	Содержание спирта, %		МОС	МОС : кетон	Содержание спирта, %	
		цис (LI)	*транс* (LII)			*цис* (LI)	*транс* (LII)
ТМА	1 : 1	60	40	ТФА	1 : 1	100	0
	2 : 1	23	77		2 : 1	94	6
CH_3MrBg	8 : 1	60	40	C_6H_5MgBr	4 : 1	100	0

Избыток ТМА приводит к преимущественному образованию *транс*-спирта, тогда как на исход реакции с ТФА соотношение реагентов почти не влияет. Атака как АОС, так и реагентами Гриньяра идет с наименее экранированной стороны. Эта тенденция особенно четко прослеживается на примере *цис*-3,4-диметилциклопентанона, дающего исключительно *цис*-спирт LIII [79]. Высокой стереоселективностью отличается присоединение ТМА к

бицикло[2,2,1]гептанону, приводящее независимо от соотношения реагентов почти исключительно (95%) к *эндо*-изомеру.

ТМА, ТФА

LI + LII; LIII

При алкилировании 1- и 2-декалонов ТМА выход стереоизомеров зависит от стереохимии кетона и соотношения АОС : кетон. В опытах с *транс*-1- и *транс*-2-декалонами были получены практически такие же результаты, что и при алкилировании 4-трет.бутилциклогексанона, т. е. образование главным образом аксиального спирта при соотношении ТМА : кетон = = 1 : 1 и экваториального изомера при избытке ТМА. Отметим, что образование до 40% аксиального спирта при алкилировании *транс*-1-декалона при соотношении ТМА : кетон = 2 : 1 указывает на подавление аксиальной атаки за счет влияния трех аксиальных атомов водорода при C_3, C_8 и C_{10}.

Алкилирование *цис*-1-декалона независимо от количества используемого ТМА приводит в основном к экваториальному спирту. Содержание аксиального спирта не превышает 5—10%. Взаимодействие *цис*-2-декалона с эквимольным количеством ТМА дает *цис*, *цис*- (аксиальный) и *цис*, *транс*- (экваториальный) спирты в приблизительно равных количествах. При пятикратном избытке ТМА идет образование до 91% экваториального спирта [83]. В табл. 10 приведены эти результаты.

Таблица 10

Стереохимия алкилирования 1- и 2-декалонов ТМА [83]

Декалон	ТМА : кетон	*T*, °C	Конверсия кетона, %	Выход метилдекалола, %	
				a	*e*
1-*транс*	1 : 1	30	61,2	93,1	6,9
	5 : 1	0	100	42,3	57,7
2-*транс*	1 : 1	30	75,1	73,3	26,7
	5 : 1	0	100	18,0	82,0
1-*цис*	1 : 1	30	74,4	9,3	90,7
	5 : 1	0	100	4,0	96,0
2-*цис*	1 : 1	30	64,8	59,3	40,7
	5 : 1	0	100	8,3	91,7

Интересные результаты были получены при исследовании реакций циклических кетонов с ат-комплексами типа $MAlR_4$ [82, 86—88]. Установлено, что 3,3,5-триметилциклогексанон и камфара реагируют с $LiAl(CH_3)_4$, давая индивидуальные спирты. Как видно, атака реагента идет с наименее экранированной стороны. Реакция 4-трет.бутилциклогексанона с $LiAl(i\text{-}C_4H_9)_3CH_3$ идет в основном за счет присоединения метильного радикала, давая экваториальный и аксиальный спирты в соотношении 82 : 18 (см. ниже).

$LiAl(i\text{-}C_4H_9)_3CH_3$ → 82% + 18%

$LiAl(CH_3)_4$

$LiAl(CH_3)_4$

Интересно, что если в качестве реагента служит $LiAl(CH_3)_3$ $(i\text{-}C_4H_9)$, то наряду с метилированием идет присоединение изобутильного радикала. Соотношение между метил- и изобутилкарбинолами 86 : 14 [82]. Согласно [89], присоединение $NaAl(C_2H_5)_4$ к 4-трет.бутилциклогексанону катализируется хлористым никелем, причем образуются приблизительно равные количества экваториального и аксиального спиртов.

Предполагается, что взаимодействие ат-комплекса с кетоном начинается комплексообразованием иона лития с карбонильной группой с образованием интермедиата LIV. Сведения об использовании ат-комплексов для алкилирования кетонов и альдегидов содержатся также в работе [90].

$$RCOR + LiAlR'_4 \longrightarrow \left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C{-}O \cdots Li \right]^+ \overline{A}lR'_4,$$

$$\left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C \overset{+}{\cdots O}{-}Li \atop R'{-}AlR'_3 \right] \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C(R') {-} OAlR_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C(R'){-}OH$$

LIV

Недавно стало известно, что в жестких условиях (100—200° С) кетоны и альдегиды исчерпывающе метилируются ТМА с образованием *гем*-диметильных производных [91, 92]. Предполагается, что метилирование проходит в результате ассоциации продукта присоединения с молекулой ТМА. Образующийся при этом гемиалкоксид LV расщепляется, давая *гем*-диметильное производное и алюмоксан.

$$R_2C(CH_3){-}OAl(CH_3)_2 \overset{TMA}{\rightleftarrows} R_2C(CH_3){-}O[Al(CH_3)_2]_2(\mu{-}CH_3) \longrightarrow R_2C(CH_3)_2 + (CH_3)_2Al{-}O{-}Al(CH_3)_2$$

LV

Не во всех случаях реакция идет однозначно, осложняясь разложением промежуточных продуктов. Например, из циклогексанона при реакции с ТМА наряду с ожидаемым 1,1-диметилциклогексаном были получены метилциклогексен и метилциклогексан. Влияние температурных условий четко прослеживается в опытах с холестаноном, который при 140° С реагирует с ТМА с образованием 3α-метилхолестан-3β-ола, а при 160° С превращается в 3,3-диметилхолестан. Антрон дает только 9-метилантрацен, тогда как из флуоренона был получен 9,9-диметилфлуорен.

[Схема: холестанон → (140° С) 3α-метилхолестан-3β-ол (CH_3, HO, H); → (160° С) 3,3-диметилхолестан (CH_3, H)]

В табл. 11 приводятся результаты опытов по метилированию ряда кетонов и альдегидов с помощью ТМА.

Условия метилирования довольно сильно изменяются в зависимости от строения карбонильного соединения. Например, ксантенон метилируется

Таблица 11

Метилирование альдегидов и кетонов ТМА [91, 92]

Соединение	ТМА, *моль*	*T*, °C	Время, час.	Продукты реакции (%)
Ацетон	3,6	175	80	Неопентан (45), изобутилен (10)
Циклопентанон	2,5	180	82	1,1-Диметилциклопентан (55), метилциклопентан, метилциклопентен
Циклогексанон	2,2	175	66	1,1-Диметилциклогексан (60), 1-метилциклогексен (20), метилциклогексан (10)
Гептаналь	3,3	157	60	2-Метилоктан
Дициклопропилкетон	2,5	150	4	2,2-Дициклопропилпропан (75)
2-Октанон	2,3	175	18	2,2-Диметилоктан (80), 2-метил-1-октен, 2-метилоктан
Бензальдегид	2,6	120	6	Кумол (100)
Ацетофенон	2,8	122	65	трет.Бутилбензол (100)
Инданон	3,0	180	18	1,1-Диметилиндан (50)
2,5-Дихлорацетофенон	2,5	180	8	1-трет.Бутил-2,5-дихлорбензол (70), 2,5-дихлор-α-метилстирол (30)
Антрон	3,0	150	15	9-Метилантрацен
Флуорен	3,0	155	15	9,9-Диметилфлуорен
3-Холестанон	2,5	140	20	3α-Метилхолестан-3β-ол
	2,5	160	23	3,3-Диметилхолестан
N-Метилакридон	3,0	60	20	9,9,10-Триметилакридан

действием ТМА при комнатной температуре, давая 9,9-диметилксантен. Однако 3,6-диэтоксиксантен образует только следы ожидаемого *гем*-диметильного производного. Основным продуктом реакции оказался 9-метиленксантен, образовавшийся в результате расщепления алкоголята. Реакция диэтоксиксантенона с ТЭА идет как исчерпывающее алкилирование, тогда как ДИБАГ приводит к образованию продукта гидрогенолиза 3,6-диэтоксиксантена. При взаимодействии кетона с ТИБА были получены 3,6-диэтокси-9-изобутилксантен и 3,6-диэтоксиксантен [93].

Как видно, высокая активность кетогруппы в молекуле ксантена позволяет проводить алкилирование АОС различного строения. Однако

необходимо указать, что приведенные примеры являются исключением. Если в реакцию с кетонами вводить АОС, содержащие изобутильные радикалы (ТИБА, ДИБАГ, ДИБАХ), то обычно образуются вторичные спирты.

Реакция ТМА с кетонами протекает в мягких условиях, если использовать катализатор ацетилацетонат никеля [94]. Например, ацетофенон при —20° С дает смесь α-метилстирола и трет.бутилбензола, *м*-метилацетофенон — смесь 2-*м*-толилпропан-2-ола, *м*-трет.бутилтолуола и *м*-изопропенилтолуола. Аналогично протекает реакция ТМА с *м*-метокси- и *п*-ацетоксиацетофенонами. Циклические кетоны 1-тетралон и циклогептанон превращаются в третичные спирты, продукты их дегидратации, а также диметильные производные. Кроме того, образуется некоторое количество продуктов восстановления олефинов.

O → OH + + +

Отдельного обсуждения заслуживает реакция ТМА с циклопропилкетонами. В отсутствие катализатора цикл остается незатронутым. Например, дициклопропилкетон дает 2,2-дициклопропилпропан [91, 92]. Если реакцию катализировать ацетилацетонатом никеля, то происходит раскрытие кольца с метилированием [95]. Так, дициклопропилкетон превращается в 1-циклопропил-1-пентанон, а циклопропиларилкетоны образуют 1-арил-1-пентаноны. Предложена следующая схема реакции:

$$\triangleright\!-C(=O)R \xrightarrow{Ni,\ TMA} \triangleright\!-C(R){=}O \cdot H_3C{-}Ni{-}Al< \longrightarrow [Ni(CH_3)]\ldots{=}C(R){-}O{-}Al(CH_3)_2 \xrightarrow{Ni}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH{=}C(R){-}OAl(CH_3)_2 \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} CH_3(CH_2)_3COR$$

$[R = C_3H_5,\ C_6H_5,\ p\text{-}ClC_6H_4,\ p\text{-}BrC_6H_4,\ p\text{-}CH_3OC_6H_4,\ 3,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3]$.

$$\triangleright\!-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\!\triangleleft \xrightarrow{TMA} \triangleright\!-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\!\triangleleft$$

Применению ДИБАГ в качестве восстановителя посвящена обширная литература [96—98], полное рассмотрение которой не входит в нашу задачу. Мы обсудим лишь некоторые основные вопросы.

Так, в одном из первых сообщений, посвященных исследованию восстановления кетонов, указывается, что циклогексанон при взаимодействии с эквимольным количеством ДИБАГ с выходом 83% превращается в циклогексанол. Продуктов конденсации и алкилирования отмечено не было [99]. В ходе изучения восстановления алкилзамещенных циклогексанонов главное внимание было уделено вопросам стереохимии [100]. Оказалось,

Таблица 12

Восстановление 3,3,5-триметил- и 4-трет.бутилциклогексанонов ДИБАГ и ТИБА (2 час., 0° С в эфире; 22 час., 22° С в бензоле) [81]

Заместитель в циклогексаноне	АОС : кетон	Растворитель	Выход спирта, %			
			а		*э*	
			ДИБАГ	ТИБА	ДИБАГ	ТИБА
3,3,5-Триметил	1 : 2	Эфир	70	63	30	37
	1 : 1	»	69	67	31	33
	5 : 1	»	75	90	25	10
	1 : 2	Бензол	67	82	33	18
	1 : 1	»	68	90	32	10
	5 : 1	»	77	93	32	7
4-трет.Бутил	1 : 2	Эфир	25	14	75	86
	1 : 1	»	28	35	78	65
	5 : 1	»	26	44	74	56
	1 : 2	Бензол	32	33	68	70
	1 : 1	»	30	39	70	61
	5 : 1	»	31	41	69	59

что при восстановлении 3,3,5-триметил- и 4-трет.бутилциклогексанонов с помощью ТИБА или ДИБАГ образуются с количественным выходом два эпимерных спирта.

Из табл. 12 видно, что несколько более стереоселективным восстановителем является ТИБА. Использование 5-кратного избытка этого реагента в бензоле приводит практически к индивидуальному *транс*-3,3,5-триметилциклогексанолу (аксиальный спирт). То же самое можно сказать и о восстановлении 4-трет.бутилциклогексанона: при избытке кетона и применении в качестве восстановителя ТИБА можно провести процесс более стереоселективно с образованием до 86% экваториального спирта.

На стереохимию продуктов восстановления оказывает существенное воздействие концентрационный фактор, который, по всей видимости, связан с ассоциацией АОС и его комплексообразованием. Об этом говорят и спектроскопические исследования, которые показывают, что ДИБАГ существует в виде циклического тримера и в присутствии алифатических эфиров находится в ассоциированном виде [101]. Литературные данные о степени ассоциации ТИБА в растворах эфира и бензола противоречивы. Согласно криоскопическим измерениям, ТИБА мономерен в обоих растворителях [102], калориметрические данные свидетельствуют о частичной ассоциации [103].

Восстановительная активность ДИБАГ и ТИБА была исследована на примере ароматических альдегидов, количественно превращавшихся в первичные спирты [104], а также жирноароматических [105] и циклических кетонов [106]. Интересные результаты были получены в ряду терпеновых и сесквитерпеновых кетонов [107—111]. Так, при восстановлении пинокам-

фона (LVI) образуется смесь четырех спиртов LVII—LX, два из которых — изопинокамфеол (LIX) и неоизокамфеол (LX) — являются производными изопинокамфона (LXI). Таким образом, восстановление является сложным процессом, в ходе которого проходит изомеризация кетона, что является следствием енолизации.

Восстановление кетонов ряда цедрана контролируется стерическими факторами [112]. Так, 8βH-цедран-9-он (LXII) при обработке ДИБАГ дает смесь аксиального и экваториального спиртов в соотношении 60 : 40. Восстановление с помощью ТИБА более стереоселективно, поскольку содержание аксиального спирта повышается до 84%. Стереоспецифичной является реакция ТИБА с 8αH-цедран-9-оном (LXIII), дающая только аксиальный спирт.

Ряд работ посвящен применению АОС в качестве восстановителей кетостероидов [113—116]. Реакция, как правило, отличается высокой стереоселективностью. Например, 11-кетостероиды дают исключительно 11β-спирты [117]. ДИБАГ и ТИБА были использованы в ряду производных экстрана для восстановления 17-кетогруппы с одновременным расщеплением эфирной связи у C_3 [21].

С высоким выходом восстанавливаются с помощью ДИБАГ алкалоидные кетоны, относящиеся к тропановому и хининовому типам. Так, кетон LXIV с выходом 90% превращается в смесь спиртов, в которой 90% приходится на долю *эндо*-изомера [118]. Практически количественно восстанавливается кетон LXV [119, 120]. Восстановление кетоалкалоидов описано также в работе [121] (см. стр. 188).

В настоящее время принято считать, что реакция восстановления кетонов АОС типа ДИБАГ или ТИБА начинается с образования комплексов LXVI или LXVII. Далее следует внутримолекулярный гидридный перенос от АОС к углероду карбонильного соединения. Эта схема механизма была подтверждена в опытах с оптически активными АОС.

Например, весьма эффективным восстановителем, вызывающим асимметрическую индукцию, является (+)-три[(S)-2-метил]бутилалюминий (LXVIII). Получение его из соответствующего хирального хлорида ясно из приводимой ниже схемы [122—124]. Восстановление кетонов ведут с помощью эфирата АОС LXVIII. Так, ацетофенон был превращен в метилфенилкарбинол, бутирофенон в пропилфенилкарбинол, изобутирофенон в изопропилфенилкарбинол, а 3,3-диметил-2-бутанон в трет.бутилметилкарбинол, имеющих соответственно $[\alpha]_D^{20}$ — 3,38°, — 3,39°, —14,10°, 0,64°. Все полученные при этом спирты имели S-конфигурацию. Оптическая чистота была близка к оптической чистоте спиртов, полученных при восстановлении кетонов хиральным реагентом Гриньяра LXIX. В обоих случаях степень асимметрического восстановления была тем больше, чем более объемный заместитель содержал кетон. В частности, оптическая чистота спиртов увеличивалась в ряду кетонов: ацетофенон > бутирофенон > > изобутирофенон > 3,3-диметил-2-бутанон.

Главным преимуществом хиральных соединений алюминия как восстановителей по сравнению с хиральными реагентами Гриньяра или широко известным асимметрическим восстановителем диизопинокамфенилбораном является отсутствие оптически активных примесей, образующихся при разложении реакционной смеси. Как видно из схемы, при разложении

$$\text{(CH}_3\text{CH}_2\text{)(CH}_3\text{)C}^*\text{H–CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{Mg} \underset{LXIX}{\text{(CH}_3\text{CH}_2\text{)(CH}_3\text{)C}^*\text{H–CH}_2\text{MgCl}} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{LXVIII}{(\text{(CH}_3\text{CH}_2\text{)(CH}_3\text{)C}^*\text{H–CH}_2)_3\text{Al}}$$

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>C{=}O + \underset{LXVIII}{(\text{(CH}_3\text{CH}_2\text{)(CH}_3\text{)C}^*\text{H–CH}_2)_3\text{Al}} \longrightarrow \begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>\overset{*}{C}<\!\!\begin{matrix}OH \\ H\end{matrix} + \text{2-метилбутен} + \text{2-метилбутан}$$

АОС LXVIII выделяются 2-метилбутан и 2-метилбутен, тогда как в опытах с бораном необходимо отделять оптически активный пинан, что не всегда легко сделать.

Для восстановления кетонов с успехом можно использовать диалкилалюминийгалогениды, причем наиболее высокой восстановительной активностью обладают диизобутилалюминийгалогениды. Так, выходы спиртов в опытах с диэтилалюминийиодидом и аллилалюминийсесквибромидом не превышали 20% [125, 126], тогда как ДИБАХ дает выходы спиртов до 80% [127]. Использование ДИБАХ выгодно в том отношении, что восстановительный эквивалент ТИБА повышается в полтора раза. Чтобы пояснить это, приведем схему получения ДИБАХ из ТИБА и $AlCl_3$.

$$2R_3Al + AlCl_3 \longrightarrow 3R_2AlCl.$$

Восстановление α-дикетонов или α-оксикетонов с помощью ТИБА или ДИБАГ проходит с образованием 1,2-диолов. Нетрудно видеть, что продуктами реакции могут быть *трео-* и *эритро*-гликоли, соотношение между которыми зависит от структуры радикалов. Например, из метилизопропилглиоксаля, трет.бутилметилглиоксаля и метилфенилглиоксаля были получены преимущественно *эритро*-изомеры LXX. Такой же исход реакции восстановления 4,4-диметилпентан-2-он-3-ола. Если дикетон или оксикетон содержат нормальную цепь, то образуется равная смесь *трео-* (LXXI) и *эритро*-изомеров [128, 129].

$$R(R')C(OH)–C(=O)CH_3 \quad \text{или} \quad R–C(=O)–C(=O)CH_3 \xrightarrow{\text{ТИБА, ДИБАГ}} \underset{LXX}{R(R')C(OH)–C(OH)(CH_3)H} + \underset{LXXI}{R(R')C(OH)–C(OH)(H)CH_3}$$

$$(R = Alk, Ar;\ R' = H, CH_3).$$

Восстановление 1,3-дикетонов не происходит. Так, ацетилацетон с ТМА реагирует при —70° С, давая в зависимости от соотношения реагентов, диметилацетилацетонат алюминия (LXXII) или ацетилацетонат алюминия наряду с метаном [130].

$$(CH_3)_3Al + CH_3COCH_2COCH_3 \longrightarrow \text{LXXII} + CH_4,$$

(структура LXXII: циклический комплекс — ацетилацетонатный лиганд, координированный двумя атомами O к Al, несущему две группы CH_3)

LXXII

$$(CH_3)_3Al + 3CH_3COCH_2COCH_3 \longrightarrow Al(C_5H_7O_2)_3 + 3CH_4.$$

Интересной особенностью комплекса LXXII является его диспропорционирование при взаимодействии с пиридином, приводящее к получению ацетилацетоната алюминия и комплекса $(CH_3)_3Al \cdot C_5H_5N$ [131]. Согласно [132], реакция между ТФА и 1,3-дикетонами приводит к образованию комплексов, подобных LXXII.

РЕАКЦИИ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

Карбонильные соединения с изолированными двойными связями в реакциях с АОС мало исследовались. Однако исход этих реакций предсказать нетрудно. По всей вероятности, первой ступенью будет восстановление (алкилирование) карбонильной группы, далее следует ожидать гидроалюминирования двойной связи.

Обстоятельно изучены реакции триалкилатов алюминия с α,β-ненасыщенными альдегидами и кетонами. Установлено, что реакция может идти в четырех возможных направлениях, соотношение между которыми сильно зависит от строения АОС, структуры карбонильного соединения и условий реакции. В общем виде взаимодействие α,β-ненасыщенных альдегидов и кетонов с триалкилатами алюминия можно представить схемой, предусматривающей такие реакции, как восстановление, алкилирование карбонильной группы (1,2-присоединение), сопряженное присоединение (1,4-присоединение) и енолизация [133].

Таблица 13

Продукты реакции ТЭА с α, β-ненасыщенными карбонильными соединениями [139]

Карбонильное соединение	Выход продуктов, %		
	конденсации	1,2-присоединения	1,4-присоединения
$C_6H_5CH{=}CHCHO$	2,5	99,3	0
$C_6H_5CH{=}CHCOCH_3$	17,8	65,2	1,1
$CH_3CH{=}CHCHO$	4,8	91,6	1,1
$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$	26,1	65,6	0,3

$R_3Al + \;>C{=}C{-}C({=}O){-}C{-}H$

восстановление → $>C{=}C{-}C(H)(OAlR_2){-}C{<}H$ $\xrightarrow{H_2O}$ $>C{=}C{-}C(H)(OH){-}C{<}H$

1,2 → $>C{=}C{-}C(R)(OAlR_2){-}C{<}H$ $\xrightarrow{H_2O}$ $>C{=}C{-}C(R)(OH){-}C{<}H$

1,4 → $R{-}C{-}C{=}C(OAlR_2){-}C{<}H$ $\xrightarrow{H_2O}$ $\rightarrow R{-}C{-}CH{-}C({=}O){-}C{-}H$

енолизация → $>C{=}C{-}C(OAlR_2){=}C{<}$ $\xrightarrow{H_2O}$ $>C{=}C{-}C({=}O){-}C{-}H$

Анализ литературного материала позволяет сделать вывод, что в подавляющем большинстве случаев были выделены и охарактеризованы продукты восстановления, а также 1,2- и 1,4-присоединения. Практически совершенно не исследовались продукты, получаемые в реакциях енолизации. Имеются только упоминания о получении продуктов реакции енолизации — конденсации, однако авторы не обсуждают структуру полученных веществ [133, 134].

Взаимодействие α, β-ненасыщенных альдегидов и кетонов с ТЭА приводит в основном к продуктам 1,2-присоединения (65—99%) и конденсации (до 26%). Структура последних неясна. Реакция 1,4-присоединения идет в незначительной степени (см. табл. 13). Согласно [84], реакция пропаргилалюминийсесквибромида с пулегоном идет исключительно как 1,2-присоединение, давая пропаргилпулегол, имеющий экваториальную гидроксильную группу.

$\rightarrow$ HO— ; $CH_2{-}C{\equiv}CH$

Для увеличения выхода продуктов 1,4-присоединения рекомендуется использовать различные эфираты ТЭА. Выходы продуктов сопряженного присоединения достигали 25—30% при использовании бутилового и амилового эфиров. В реакции между ТЭА и метилизопропенилкетоном при соотношении АОС : кетон = 1 : 1 в углеводородных растворителях образуется интенсивно окрашенный желтый комплекс LXXIII, который перегруппировывается при комнатной температуре в продукт присоединения LXXIV [135].

$$H_2C{=}C(CH_3){-}C(=O){-}CH_3 + (C_2H_5)_3Al \longrightarrow H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}O \rightarrow Al(C_2H_5)_3 \quad \text{LXXIII}$$

$$\longrightarrow H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3)(C_2H_5){-}OAl(C_2H_5)_2 \quad \text{LXXIV}$$

В отличие от ТЭА, реакция между *три*-н.бутилалюминием и α,β-ненасыщенными кетонами протекает только как 1,4-присоединение. Заметим, что в отличие от опытов, описанных в [135], в данном случае реакция осуществлялась при 30° С в растворе бензола с использованием 20-кратного избытка карбонильного соединения [133]. В табл. 14 приведены некоторые результаты.

Таблица 14

Реакция α,β-ненасыщенных кетонов с $(n\text{-}C_4H_9)_3Al$ [72]

Кетон	Время, мин.	Выход, %		Кетон	Время, мин.	Выход, %	
		C_4H_{10} *1	продукта 1,4-присоединения			C_4H_{10} *1	продукта 1,4-присоединения
$CH_2{=}CHCOCH_3$	10	67	100	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$	180	100	0
	1440	67	100		1440	100	0
$CH_2{=}C(CH_3)COCH_3$	5	67	98	$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5$	30	72	84
	1440	67	100		1440	67	100
$CH_3CH{=}CHCOCH_3$	30	80	60				
	1440	69	98				

*1 После гидролиза.

Как видно из данных табл. 14, в реакции 1,4-присоединения участвует только одна бутильная группа. По количеству бутана, выделяемого во время реакции, были определены кинетические характеристики реакции. Установлено, что реакция сопряженного присоединения имеет второй порядок по АОС и первый по кетону. Уравнение скорости имеет вид

$$([AOC]_0/[AOC]_t) - 1 = k[AOC]_0\,[S],$$

где $[AOC]_0$, $[AOC]_t$ — начальные и конечные концентрации трибутилалюминия; $[S]$ — концентрация кетона; k — константа скорости реакции.

Активность кетонов в реакции 1,4-присоединения снижается в ряду фенилвинилкетон > метилизопропенилкетон > метилвинилкетон > метилпропенилкетон [133].

Предложен механизм сопряженного присоединения АОС, включающий образование активного комплекса типа LXXV. Так, ТФА, очень медленно реагирующий с бензфеноном, в реакции с бензальацетофеноном легко дает продукт 1,4-присоединения [135, 136].

$$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 \xrightarrow{\text{ТФА}} C_3H_5{-}\overset{+}{C}H(C_6H_5){-}CH{-}C(C_6H_5){=}O{\rightarrow}Al(C_6H_5)_2 \longrightarrow$$

LXXV

$$\longrightarrow C_6H_5{-}HC(C_6H_5){-}CH{=}C(C_6H_5){-}O{-}Al(C_6H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5{-}CH(C_6H_5){-}CH_2{-}C({=}O){-}C_6H_5$$

Для сравнения упоминаем, что фенилнатрий и фениллитий, реагируя с бензальацетофеноном, дают только продукт 1,2-присоединения LXXVI [136].

$$RLi + RCH{=}CHCOR \xrightarrow{H_2O} RCH{=}CH{-}C(OH){-}R_2 \qquad (R = C_6H_5).$$

LXXVI

В связи с этим интересно сопоставить поведение фенильных производных различных металлов в реакции с бензальацетофеноном (табл. 15). Таким образом, тип МОС существенно влияет на характер реакции присоединения.

Таблица 15

Взаимодействие бензальацетофенона с металлоорганическими соединениями [137]

МОС	α,β-Дифенилпропиофенон (1,4-присоединение), %	Дифенилстирилкарбинол (1,2-присоединение), %	МОС	α,β-Дифенилпропиофенон (1,4-присоединение), %	Дифенилстирилкарбинол (1,2-присоединение), %
$(C_6H_5)_2Be$	90	—	C_6H_5CaJ	—	45
$(C_6H_5)_2Zn$	91	—	C_6H_5K	—	52
$(C_6H_5)_3Al$	94	—	C_6H_5Li	13	69
C_6H_5MgBr	90	—	C_6H_5Na	3,5	39

Таблица 16

Взаимодействие α, β-ненасыщенных кетонов с алкилзамещенными диэтилэтинилаланами (Alk—C≡C—Al(C_2H_5)$_2$) [139]

Кетон	Alk	Продукт реакции	Выход %
Метилвинилкетон	n-C_4H_9	4-Децин-2-он	48
3-Пентен-2-он	C_6H_5	4-Метил-6-фенил-5-гексин-2-он	54
Окись мезитила	n-C_4H_9	4,4-Диметил-4-децин-2-он	30
1-Ацетилциклогексен	n-C_4H_9	2-(1-Гексинил)ацетилциклогексан	79
	C_6H_5	2-(Фенилэтинил)ацетилциклогексан	94
Бензальацетон	C_6H_5	4,6-Дифенил-5-гексин-2-он	
Бензальацетофенон	n-C_4H_9	1,3-Дифенил-4-нонин-1-он	65
	C_6H_5	1,3,5-Трифенил-4-пентин-1-он	81

Присоединение диалкилвинилаланов к α,β-ненасыщенным кетонам приводит к кетонам, выход которых колеблется в пределах 30—60% [138].

$$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 + \underset{H}{\overset{H_9C_4}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{AlR_2}{\overset{H}{}} \xrightarrow{H_2O} H_5C_6{-}\overset{CH_2COC_6H_5}{\overset{|}{C}H}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{C_4H_9}{\overset{H}{}}$$

$$\text{1-ацетилциклогексен} \longrightarrow \text{2-(}C{=}C\text{: }H,\ H,\ C_4H_9\text{)ацетилциклогексан} \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

Производные диалкилалкинилалюминия дают с α,β-ненасыщенными кетонами продукты 1,4-присоединения (табл. 16), выходы которых достаточно высоки [139]. Как видно из таблицы, ацетилциклогексен с диэтилфенилэтинилалюминием образуют 2-фенилэтинилацетилциклогексан с выходом 94%.

$$\text{1-ацетилциклогексен} + R_2AlC{\equiv}CC_6H_5 \longrightarrow \text{2-(}C{\equiv}C{-}C_6H_5\text{)ацетилциклогексан}$$

Реакция 1,4-присоединения непредельных АОС к α,β-ненасыщенным кетонам была использована в ходе реализации схем полного синтеза некоторых простаноидов. Так, триоктинилалюминий гладко присоединяется к циклопентенону (LXXVII) с образованием смеси стереоизомерных соединений LXXVIII, LXXIX. Еще более близкий аналог простагландинов LXXX был получен наряду с изомером LXXXI при взаимодействии кетона LXXVII с три(3-тетрагидропиранилокси-1-октинил)алюминием [132].

Следует отметить, что оба АОС были получены из соответствующих ацетиленидов лития и $AlCl_3$. Как видно, недостатком обоих реагентов является относительно невысокая стереоспецифичность.

LXXVII [2-($(CH_2)_6CO_2CH_3$)-4-гидроксициклопент-2-енон] $\xrightarrow{Al(C\equiv CC_6H_{13})_3}$ LXXVIII + LXXIX (R' = $C\equiv C—C_6H_{13}$)

LXXVII $\xrightarrow{AlR_3}$ LXXX + LXXXI

$$\left(R = C\equiv CCH(OC_5H_9O)—C_5H_{11} \right).$$

Согласно [140], присоединение *транс*-1-октенилаланата лития LXXXII к непредельным кетоэфирам LXXXIII приводит к соединениям LXXXIV, имеющим нужную конфигурацию боковых цепей. Получение аланата LXXXII включает стадии гидроалюминирования 1-октина действием ДИБАГ и кватернизацию метиллитием.

$$C_6H_{13}\equiv CH \xrightarrow{R_2AlH} C_6H_{13}CH{=}CHAlR_2 \xrightarrow{CH_3Li} Li^+ [R_2\overline{Al}(CH_3)—CH{=}CHC_6H_{13}]$$

LXXXII

LXXXIII [2-($(CH_2)_n—CO_2C_2H_5$)циклопент-2-енон] $\xrightarrow{LXXXII}$ LXXXIV [3-(1-октенил)-2-($(CH_2)_n—CO_2C_2H_5$)циклопентанон] $(n = 1, 4, 6)$.

Имеется указание о применении 1,4-присоединения АОС в ряду стероидов. Так, ацетат прегненолона с триоктинилалюминием дает 16-октинилкетон (LXXXV), тогда как 17-ацетокси-1-андростен-3-он в эту реакцию не вступает [141].

Таблица 17

Взаимодействие АОС с *п*-бензохиноном (АОС : хинон = 2 : 1, —78° С, 4 час.) [142]

АОС	Растворитель	Выход (в расчете на хинон), %		
		гидрохинона	алкилгидро-хинона	алкоксифенола
ТЭА	Эфир	21,4	9,4	0
ТИБА	»	25	28,3	0
МАДХ	»	0	0	0
ЭАДХ	»	18,8	0	11,2
i-$C_4H_9AlCl_2$	»	50	0	15
МАДХ	Толуол	54	0	0
ЭАДХ *[1]	»	Следы	0	25,8
	»	14,9	0	12,8

*[1] Во второй строке даны результаты, полученные при 0° С.

AcO — → AcO — $C{\equiv}CC_6H_{13}$ LXXXV

Бензохинон реагирует с АОС, давая в зависимости от их типа гидрохинон, алкилгидрохинон или моноэфиры гидрохинона [142]. Алкилгидрохиноны являются продуктами 1,4-присоединения, тогда как 4-алкоксифенолы образуются в результате свободнорадикального процесса. Последнее было доказано методом ЭПР, констатировавшим существование свободного радикала типа LXXXVI в смеси, полученной при взаимодействии бензохинона с МАДХ. Как видно из данных табл. 17, алкоксифенолы можно получить только при использовании хлораланатов. Триалкилаланы дают гидрохинон и алкилгидрохиноны.

R_3Al: O=, =O → HO–C₆H₄–OH + алкилгидрохинон (R)

$RAlCl_2$: → O=C₆H₄(R)–O–$AlCl_2$ → $\dot{O}$–C₆H₄–O$AlCl_2$ (LXXXVI) + $R^{\cdot}$ → RO–C₆H₄–OH

В порядке сопоставления следует отметить, что антрахинон реагирует с двумя молями пропаргилалюминийсесквибромида [65].

$$\text{антрахинон} \longrightarrow \text{9,10-дигидрокси-9,10-R}_2\text{-9,10-дигидроантрацен} \qquad (R = CH_2C{\equiv}CH).$$

О протекании радикальной реакции 1,4-присоединения указывается в работе [143], авторы которой показали, что при облучении УФ-светом 2-циклогексенон реагирует с ТПА, давая 3-пропилциклогексанон. Интересно отметить, что реакция идет при —78° С, т. е. в условиях, при которых в отсутствие инициаторов происходит только комплексообразование кетона с АОС. Можно представить следующую схему радикального присоединения, в которой предусматривается генерирование радикалов как под действием облучения, так и кислорода.

$$R_3Al \xrightarrow{h\nu} R^{\cdot}, \qquad R_3Al \xrightarrow{O_2} RO^{\cdot},$$

$$RO^{\cdot} + R_3Al \longrightarrow R^{\cdot} + ROAlR_2,$$

$$R^{\cdot} + \gt C{=}C{-}C{=}O \longrightarrow R{-}C{-}\dot{C}{=}O \longrightarrow R{-}C{-}C{=}C{-}O^{\cdot},$$

$$R{-}C{-}C{=}C{-}O^{\cdot} + AlR_3 \longrightarrow R{-}C{-}C{=}C{-}OAlR_2 + R^{\cdot},$$

$$\text{2-циклогексенон} + (C_3H_7)_3Al \xrightarrow{h\nu,\ O_2} \text{3-}C_3H_7\text{-циклогексанон}$$

$$CH_3COCH{=}CHR' + (C_3H_7)_3Al \xrightarrow{h\nu} CH_3COCH_2CH(R')CH_2CH_2CH_3 \qquad (R' = H, CH_3).$$

Аналогично проходит взаимодействие 3-пентен-2-она и метилвинилкетона с ТМА. Однако во втором случае реакция осложняется полимеризацией. При добавлении ингибиторов свободных радикалов реакция прекращается [143]. По типу 1,4-присоединения протекает реакция между $LiALH_4$ и соединениями, содержащими группировку Ar—C=C—C=O. Практически во всех случаях было отмечено образование с количественным выходом циклических алюминатов, представляющих собой бесцветные нерастворимые порошки, устойчивые в инертной атмосфере [8]. Пиролиз их является довольно удобным методом синтеза арилциклопропанов. Так, реакция $LiALH_4$ с бензальацетоном дает алюминат LXXXVII, пиролизующийся с образованием смеси углеводородов, состоящей из *транс*-и *цис*-1-фенил-2-метилциклопропанов (47% и 33%), 1-фенилбутена (18%) и бутилбензола (2%).

$$R{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}CH_3 + LiAlH_4 \longrightarrow \underset{\text{LXXXVII}}{R{-}\overline{CH{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}O{-}Al}H_2} \xrightarrow{200^\circ C}$$

$$\longrightarrow R{-}\triangle + R{-}C_4H_9 + R{-}CH{=}CH{-}C_2H_5 \qquad (R = C_6H_5).$$

В табл. 18 приводятся данные опытов получения арилциклопропанов из α,β-ненасыщенных соединений.

Таблица 18

Получение арилциклопропанов пиролизом циклических алюмоланов [8]

Карбонильное соединение ($R{=}C_6H_5$)	T, °C	Замещенный циклопропан	Выход, %	
			общий	олефина
$RCH{=}CHCHO$	200—210	R–△	60	3
$RCH{=}CHCOCH_3$	190—210	R–△	85	12—18
$RCH{=}CHCOC_6H_5$	180—200	R–△–C_6H_5	69—70	35—55
$RC(CH_3){=}CHCO_2C_2H_5$	160—170	R–△ /	58	8—10
$RCH{=}C(CH_3)COOH$	200—210	R–△	48	5—6
$RCH{=}C(CH_3)CH_2OH$	220—240	R–△	40	1

Реакции, протекающие между ацетиленовыми альдегидами и АОС с аллильными и ацетиленовыми радикалами, исследовались авторами работ [44—46, 64]. Было показано, что присоединение идет только по карбонильной группе с образованием соответствующих вторичных спиртов.

$$R{-}C{\equiv}C{-}CHO + CH_2{=}CH{-}CH_2Al_{2/3}Br \longrightarrow RC{\equiv}CCHOH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}CHO + HC{\equiv}C{-}CH_2Al_{2/3}Br \longrightarrow RC{\equiv}CCHOH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

$$(R = C_3H_7,\ C_5H_{11},\ C_6H_{11}).$$

Недавно появились сообщения о возможности катализирования взаимодействия АОС с α,β-ненасыщенными кетонами [141, 144—149]. Было показано, что введение ацетилацетоната никеля способствует сдвигу реакции в сторону 1,4-присоединения.

Так, например, окись мезитила при взаимодействии с ТМА в присутствии $Ni(acac)_2$ при —50° С в эфире или циклопентане дает Z-диметилалюминий-4,4-диметил-2-пентен-2-олат (LXXXVIII), который при нагревании до 100—150° С превращается в E-изомер. Оба изомера в бензольном растворе димерны. Характерной особенностью этих соединений является способ-

ность вступать в конденсацию с альдегидами и кетонами, давая β-оксикетоны [145]. Например, Z-енол LXXXVIII реагирует с ацетальдегидом, что приводит к хелату LXXXIX, который после гидролиза превращается в *трео*-оксикетон XC. *Эритро*-оксикетон XCI образуется в результате аналогичной реакции между E-енолом и ацетальдегидом.

$$\text{(CH}_3)_2\text{C=CHCOCH}_3 + (CH_3)_3Al \xrightarrow{Ni(acac)_2} \text{LXXXVIII} \xrightarrow{150^\circ C} \text{E-енолят}$$

LXXXVIII $\xrightarrow{CH_3CHO}$ LXXXIX $\xrightarrow{H_2O}$ XC

E-енолят → XCI

Согласно [146], катализ 1,4-присоединения никелем можно объяснить образованием производных диметилникеля при взаимодействии $Ni(acac)_2$ с ТМА. Диметилникель обладает высокой реакционной способностью в реакции алкилирования двойной связи. Тот факт, что подобная реакция действительно имеет место, было подтверждено специальным опытом с участием комплексно-стабилизированного диметилникеля. Взаимодействие дифенилкетена с *бис*-(диметилфенилфосфин)диметилникелем идет через стадию алкилирования двойной связи, давая псевдо-π-аллильный комплекс XCII. Таким образом, можно представить следующую схему катализированной реакции 1,4-присоединения.

$$Ni^{2+} + (CH_3)_3Al + 2L \longrightarrow L_2Ni(CH_3)_2,$$

$$L_2Ni(CH_3)_2 + O{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}C< \longrightarrow L_2Ni(CH_3){-}O{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{TMA}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2Al{-}O{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 + L_2Ni(CH_3)_2 \qquad [L = P(CH_3)_2C_6H_5],$$

$$C_6H_5C{=}C{=}O + Ni(CH_3)_2[P(CH_3)_2C_6H_5]_2 \longrightarrow P(CH_3)_2C_6H_5 +$$

$$+ \; H_3C{-}C(O)\cdots C(C_6H_5)_2 \rightarrow [P(CH_3)_2C_6H_5]_2.$$

XCII

В недавних публикациях австралийских авторов [150—152] приводятся более обстоятельные данные, касающиеся катализированного присоединения ТМА к α,β-ненасыщенным кетонам. Было установлено, в частности, что халкон реагирует с ТМА в эфире количественно, давая кетон XCIII.

При проведении реакции в бензольном растворе на долю продукта 1,4-присоединения приходится 70%, остальное — третичный спирт XCIV.

$$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 \xrightarrow{\text{эфир}} C_6H_5(CH_3)CH{-}CH_2COC_6H_5 \ \text{(XCIII)}$$

$$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 \xrightarrow{\text{бензол}} \text{XCIII} + C_6H_5CH{=}CH{-}C(CH_3)(C_6H_5)OH \ \text{(XCIV)}$$

Достаточно высокие выходы насыщенных кетонов были получены при взаимодействии ТМА с цикленонами в присутствии $Ni(acac)_2$. Изофорон, 3-метил-2-циклогексенон и 2-циклогексенон дают соответствующие метилпроизводные. Следует отметить, что отсутствие в молекуле 2-циклогексенона стерических затруднений, создаваемых в двух других цикленонах метильными группами, приводит к некоторым осложнениям реакции. Наряду с ожидаемым 3-метилциклогексаноном был получен дикетон XCV, образовавшийся в результате конденсации алюминийенолата с исходным цикленоном. Как сообщается в [147], вместо ТМА с успехом может быть использован $LiAl(CH_3)_4$.

ТМА
$LiAl(CH_3)_4$

+ $(CH_3)_3Al$ $\xrightarrow{Ni(acac)_2}$ $OAl(CH_3)_2$ ... CH_3 $\xrightarrow{H_2O}$ ... CH_3

CH_3 XCV

Реакция ацетилциклогексена с ТМА приводит к получению продуктов 1,4- и 1,2-присоединения, причем первые представлены смесью *цис-* и *транс-*(3 : 1)-1-ацетил-2-метилциклогексанов. Совершенно аналогично реагирует α-ионон (XCVI)

ТМА → + + OH

XCVI ТМА → + OH

Интересно протекает присоединение ТМА к β-ионону, содержащему диеновую систему. В качестве главного продукта был получен метилированный

кетон XCVII. Выделенные в небольших количествах кетоны, метилированные в цикл XCVIII, XCIX, являются продуктами 1,6-присоединения.

ТМА

H_3O^+

XCVII

XCVIII

XCIX

В связи с обсуждением опытов с β-иононом необходимо подчеркнуть, что 1,6-присоединение было отмечено также при некатализированном присоединении магний- и алюминийорганических соединений.

Согласно [149], реакция метиленантрона с этилмагнийбромидом и ТЭА идет как 1,6-присоединение с образованием спирта C, окисление которого дает антрахинон. Наряду с C был обнаружен продукт 1,2-присоединения [134].

ТЭА

C_2H_5MgBr

C

$CH_2C_2H_5$

C_2H_5

Реакция пулегона с ТМА демонстрирует возможность сложных превращений. Ожидаемый продукт 2-трет.бутил-5-метилциклогексанон был получен с выходом 37% в виде смеси стерео-изомеров (*цис* : *транс* = 3 : 7). Второй продукт CI образовался в результате аллильной перегруппировки третичного спирта CII (1,2-присоединение). Сопряженные диены являются следствием дегидратации третичных спиртов.

ТМА

CII

CI

Как видно, в упомянутых случаях 1,4-присоединение не является стереоспецифичным. В этой связи необходимо упомянуть, что некатализированное присоединение имеет приблизительно такую же стереоизбирательность. Например, при реакции 4-метил-2-циклогексенона с ТМА или $LiAl(CH_3)_4$ была получена смесь *цис-* и *транс-*3,4-диметилциклогексанонов с соотношением 15 : 85. Тем не менее в отдельных случаях, вероятно, возможно обеспечить стереоспецифичность катализированной реакции. Так, Δ^4-3-кетостероиды с выходами 30—40% дают 5β-метилкетоны [151].

ТМА, Ni^{2+}

($R = C_8H_{17}$, $COCH_3$, $CO_2C_2H_5$).

При исследовании каталитической активности других переходных металлов было установлено, что таковой обладают также ацетилацетонаты меди, кобальта и железа [150, 151].

Согласно [147], реакция изофорона с ТМА или $LiAl(CH_3)_4$, приводящая к получению 3,3,5,5-тетраметилциклогексанона, одинаково успешно катализируется ацетилацетонатами никеля и меди. Катализ соединениями меди не вызывает удивления, поскольку активность алкильных комплексов меди в реакциях 1,4-присоединения хорошо известна [148]. В том, что при взаимодействии ТМА с $Cu(acac)_2$ происходит образование производных метилмеди, сомнений не возникает. Реакция изофорона с ТМА в присутствии $Co(acac)_2$ идет очень сложно, давая смесь, состоящую из трех насыщенных и двух ненасыщенных кетонов. В противоположность этим данным катализ с помощью $Fe(acac)_3$ способствует только образованию димерного продукта CIII [150].

ТМА, Co^{+2}

ТМА, Fe^{+3}

CIII

ТМА, Ni^0

$H_3C—Ni—al$

$H_3C—Ni$

$-Ni$

CH_3

Возвращаясь к механизму катализированного присоединения, следует отметить, что авторы работы [150] считают возможным протекание реакции через π-аллильный комплекс никеля, возникающий при взаимодействии субстрата с ТМА и нульвалентным металлом.

С азот- и серусодержащими группировками АОС были использованы для функционализации α,β-ненасыщенных кетонов. Нагата с сотр. [153—160] показал, что диэтилалюминийцианид $(C_2H_5)_2AlCN$, легко получающийся действием HCN на ТЭА, реагирует с α,β-ненасыщенными кетонами и альдегидами по схеме 1,4-присоединения с образованием 3-цианокетонов и цианальдегидов. Авторы отмечают, что можно использовать реагент, образующийся *«in situ»* при смешении ТЭА и HCN в растворе тетрагидрофурана. В этом случае идет присоединение двух молекул HCN. Однако дицианпроизводное CIV легко разлагается при обработке водной щелочью и при хроматографировании на окиси алюминия, давая 3-цианкетон. В качестве побочного продукта образуется в небольшом количестве циангидрин CV. Таким образом, метод, связанный с использованием $(C_2H_5)_2AlCN$, выглядит более предпочтительным. Однако в ряде случаев целесообразнее применять реагент ТЭА + HCN, поскольку он изменяет стереохимию присоединения.

$$>C{=}C{-}C{=}O + R_2AlCN \longrightarrow NC{-}C{-}C{=}C{-}OAlR_2 \xrightarrow{H_2O} NC{-}C{-}CH{-}C{=}O,$$

$$>C{=}C{-}C{=}O + \text{ТЭА} + HCN \longrightarrow NC{-}C{-}C{=}C{-}OAlR_2 \xrightarrow{HCN}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{CIV}}{NC{-}C{-}CH{-}C(OAlR_2)(CN)} \xrightarrow{OH^-} NC{-}C{-}CH{-}C{=}O + \underset{\text{CV}}{>C{=}C{-}C(OH)(CN)}$$

$(R = C_2H_5)$.

Японские авторы описали очень большое число примеров гидроцианирования α,β-ненасыщенных кетонов. Рассмотрим некоторые из них, наиболее полно характеризующие возможности нового метода гидроцианирования. Соединения типа Δ^4-3-кетостероидов очень легко реагируют с $(C_2H_5)_2AlCN$ и со смесью ТЭА и HCN. Выходы цианкетонов в обоих случаях достаточно высоки, однако реакция с $(C_2H_5)_2AlCN$ протекает гораздо быстрее. Например, присоединение к окталону CVI, приводящее количественно к смеси 5α- и 5β-цианкетонов [α : β = (72—89) : (11—28)), протекает в случае диэтилалюминийцианида за 2 мин. при 25° С в растворе бензола. Если использовать ТЭА + HCN, то реакция идет несколько часов. Чтобы показать преимущество метода Нагата, напомним, что гидроцианирование обычным способом ($KCN + NH_4Cl$ в диметилформамиде) протекает в течение суток, выход цианкетонов на уровне 65%, стереоселективность в 2 раза ниже.

$$\underset{\text{CVI}}{\text{[окталон, H]}} \xrightarrow[\text{ТЭА + HCN}]{R_2AlCN} \text{[H, CN]} + \text{[H, CN]}$$

Интересная особенность была отмечена при гидроцианировании 10-метилокталона CVII с помощью $(C_2H_5)_2AlCN$. Реакция протекает в бензоле в течение двух мин., давая 5α- и 5β-цианкетоны в соотношении 64 : 36. Если смесь выдержать 20 час., то происходит обращение конфигурации — соотношение 5α : 5β = 13 : 87. Этот же эффект был обнаружен в ряду 3-кето-4-стероидов. Например, из холестенона через 10 мин. образуется смесь 5α- и 5β-изомеров в равном соотношении. Через 10 час. оно изменяется в пользу β-цианкетона (1 : 9). Введение в молекулу 3-кетостероида заместителей в кольцо A или B способствует снижению общего выхода цианкетонов с одновременным увеличением доли 5β-изомеров.

Преимущества нового метода особенно наглядны в реакциях ангулярного гидроцианирования циклических кетонов (приведены на схеме 3), которые либо не вступают в реакцию с HCN, либо дают цианкетоны с очень низкими выходами.

Справедливости ради необходимо отметить, что в единичных случаях стандартный реагент гидроцианирования (KCN + NH_4Cl в ТГФ) показывает несколько лучшие результаты. Так, выход цианкетона CVIII составил 90%, тогда как реагент ТЭА + HCN позволил получить выход только 73%.

Возможность применения $(C_2H_5)_2AlCN$ для гидроцианирования линейных и кросс-сопряженных диенонов была продемонстрирована на примерах кетонов CIX, CX. Первый из них реагирует стереоспецифично, давая с выходом 92% 7α-циан-17-окси-5-андростен-3-он. Присоединение ко второму кетону идет с нарушением региоспецифичности, о чем можно судить по образованию соответствующих цианкетонов (см. схему 4).

Схема 3

ТЭА + HCN

OCH_3 CN O H

ТЭА + HCN

H_3C N H H O

H CN 98%

H CN 2 %

OAc H H H

ТЭА + HCN

O CN H 62,5 %

O CN H 37,5 %

O OAc AcO

$(C_2H_5)_2AlCN$

NC O H H AcO

Схема 4

ТЭА + HCN

O OH H O O

CN OH O H CVIII

OH O CIX

$(C_2H_5)_2AlCN$

O CN

O O CX

$(C_2H_5)_2AlCN$

CN O + O CN

В качестве примеров образования β-цианальдегидов можно привести следующие реакции присоединения диэтилалюминийцианида [155].

R_2AlCN

AcO

К аналогичному типу реакции, вероятно, следует отнести взаимодействие дитиапроизводных алюминия $(RS)_2AlR$, которые очень легко образуются при взаимодействии алюминийтриалкилов или диалкилалюминийгидридов с меркаптанами. Установлено, что реакция α,β-ненасыщенных кетонов с метил-*бис*-(тиометил)алюминием протекает как 1,4-присоединение, давая 3-тиометилкетоны. Авторы работы [161] предполагают, что реакция протекает по радикальному механизму. Подтверждением этого, вероятно, может служить образование аномального продукта CXI наряду с ожидаемым 3-тиометилкетоном CXII в реакции изофорона с $CH_3Al(SCH_3)_2$.

CH_3S 85%; SCH_3

C_6H_5 SCH_3 C_6H_5

SCH_3 CXI + SCH_3 CXII

С 1,4-присоединением встретились при исследовании превращений насыщенных кетонов и альдегидов под действием $CH_3Al(SCH_3)_2$ [161]. Так, ацетон, метилэтилкетон и метилизопропилкетон под действием АОС кротонизируются, а получающиеся при этом α,β-ненасыщенные кетоны дают 3-тиометилкетоны. Пространственно затрудненные кетоны, например метилтрет.бутилкетон, вступают только в кротоновую конденсацию. Присоединение тиометильной группы отмечено не было. Алифатические

альдегиды в этих условиях дают смесь тиоацеталей и эфиров тиоенолов. Исключение составляет бензальдегид, который может давать четыре продукта. Выход каждого из них зависит от соотношения реагентов. Нетрудно видеть, что образование тиоэфира CXIII является следствием радикальной реакции. Соединение CXIV образовалось в результате метилирования полутиоацеталя бензальдегида.

$$R{-}COCH_3 \xrightarrow{(CH_3S)_2AlCH_3} RCOCH{=}\overset{R}{\overset{|}{C}}CH_3 \longrightarrow RCO{-}CH_2{-}\overset{SCH_3}{\overset{|}{\underset{R}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

$$R{-}CH_2{-}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH(SCH_3)_2 + RCH{=}CHSCH_3$$

$$C_6H_5COH \longrightarrow C_6H_5{-}CH(SCH_3)_2 + C_6H_5CH_2OH + \underset{\text{CXIII}}{C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}SCH_3} + \underset{\text{CXIV}}{C_6H_5\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H{-}SCH_3}$$

Интересный реагент для гладкого превращения кетонов в N-алкилкетимины предложен в работе [162]. Получение его и последовательность образования иминов ясны из приводимой ниже схемы.

$$(CH_3)_3SiCl + RNH_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiNRH \xrightarrow{R_3Al} (CH_3)_3Si{-}NR{-}AlR_2 \xrightarrow{R'COR'}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}R' \\ R'\end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}R + R_2AlOAlR_2 + [(CH_3)_3Si]_2NCH_3.$$

Азотсодержащие АОС в зависимости от их строения могут выступать как восстановители, либо в качестве аминирующих агентов. Например, бензофенон реагирует с $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2$ с образованием бензгидрола. Если использовать дихлоралюминийдиэтиламид $(C_2H_5)_2NAlCl_2$, то можно получить бензгидриламин с выходом до 89% [163].

$$C_6H_5COC_6H_5 \xrightarrow{R_2AlN(C_2H_5)_2} \begin{cases} \xrightarrow{R=C_2H_5} C_6H_5CHOHC_6H_5 \\ \xrightarrow{R=Cl} C_6H_5CH(NH_2)C_6H_5 \end{cases}$$

Восстановление ненасыщенных альдегидов и кетонов с помощью ДИБАГ или ТИБА, как правило, идет с высокими выходами соответствующих ненасыщенных спиртов. Так, согласно данным Циглера [37], коричный альдегид под действием ТИБА превращается в коричный спирт с выходом 86%. В ходе полного синтеза стероидов была использована высокая стереоселективность действия ДИБАГ, позволившая осуществить превращение кетона CXV в спирт [164]. Количественно получается 20-оксистероид CXVI при восстановлении 20-кетостероида с помощью ДИБАГ [115]. В ряде случаев ДИБАГ дает не вполне удовлетворительные результаты. Например, при восстановлении 17-этинил-17β-окси-4-андростен-3-она 3β-спирт был получен только с выходом 36% [114]. Стереоспецифично идет восстановление с помощью ТИБА изоцедренона, который количественно дает аксиальный спирт [112].

CXV

CXVI

РЕАКЦИИ С АЦЕТАЛЯМИ, КЕТАЛЯМИ И ЕНОЛЭФИРАМИ

Исход реакции ацеталей и кеталей с АОС зависит главным образом от температурных условий. При температурах порядка 20° С и ниже ацетали и кетали не реагируют, что позволяет использовать их в качестве эффективных защитных групп. Например, 1,1-диметоксибутан-2-он реагирует с ТЭА только по кетогруппе, давая продукты присоединения CXVII и восстановления CXVIII в соотношении 1 : 3 [165]. ТИБА действует как восстановитель, превращая кетон в оксиацеталь CXVIII

ТЭА, ТИБА

CXVII CXVIII

В стероидном ряду кетальная защита была успешно использована для селективного восстановления с помощью ДИБАГ и ТИБА. Так, кетальная группировка при C_{17} остается незатронутой при восстановлении Δ^4-3-кетона CXIX ДИБАГ [166]. Кетальная защита оказалась устойчивой в условиях, когда восстановление затрагивает 11-кетогруппу и сложноэфирную группу молекулы стероида CXX [117]. Весьма эффективна защита кетогруппы с помощью простых эфиров енолов, как это видно на примерах восстановления стероидов CXXI [166] и CXXII [117] в соединения CXXIII, CXXIV.

ДИБАГ

CXIX

CXXI CXXIII

CXX

CXXII: R = O; $R_1 = CO_2CH_3$

CXXIV: R = <OH, H; $R_1 = CH_2OH$

В более жестких условиях ацетали и кетали реагируют с АОС, что было впервые показано в работе [167]. Ацетали и кетали при 70—80° С гладко восстанавливаются ДИБАГ в простые эфиры, тогда как ортоэфиры в более мягких условиях (30° С) можно превратить в ацетали.

$$R_2C(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{R'_2AlH,\ 70-80°C} R_2CHOC_2H_5 + R'_2AlOC_2H_5$$

$$R{-}C(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{R'_2AlH,\ 30°\ C} RCH(OC_2H_5)_2 \qquad (R' = i\text{-}C_4H_9).$$

Циклические кетали и ацетали превращаются в оксиэфиры [167]. Например, при восстановлении стероида CXXV ДИБАГ или ТИБА происходит раскрытие кетального цикла и расщепление фенольного эфира

$$R_1R_1C(OCH_2CH_2O) \longrightarrow R_1R_1CHOCH_2CH_2OH$$

CXXV

Таблица 19

Восстановление ацеталей и кеталей метоксиаланом (эфир, 35° С) [168]

Ацеталь	Время реакции, мин.	Выход, %	Ацеталь	Время реакции, мин.	Выход, %
Диметилацеталь гептаналя	48	24	Этиленкеталь норборнанона	48	55
	168	53		168	73
Диметилкеталь норборнана	48	96	Триметилортобензоат	48	100
Диметилкеталь циклододеканона	48	72	Диметилацеталь бензальдегида	48	100

Согласно данным [168], для восстановления ацеталей и кеталей эффективным реагентом является метоксиалан CH_3OAlH_2. Существенную роль играет растворитель. Реакция гладко идет в эфире и практически тормозится в бензоле и ТГФ.

Как видно из данных табл. 19, ацетали алифатических альдегидов менее реакционноспособны, чем ароматические ацетали и кетали. Несимметричные тетразамещенные диоксоланы расщепляются с образованием третичных спиртов, как это наблюдается, например, для соединений CXXVI, CXXVII [168].

CH_3OAlH_2

CXXVI

CXXVII

Сообщается [169], что хлораланы типа ROAlClH обладают наиболее высокой восстанавливающей активностью в реакциях с ацеталями и кеталями. Новые возможности открывает описанная недавно реакция алкилирования тетрагидропирановых эфиров триалкилатами алюминия [170]. Тетрагидропиранилгераниол при взаимодействии с ТМА с выходом 80% превращается в смесь 2,6-диметил-2,6-нонадиена и 2,6,6-триметил-2,7-октадиена. Как видно, второй углеводород образовался вследствие аллильной перегруппировки. Аналогичная реакция с ТЭА идет только на 10%, тогда как ТИБА дает следы углеводородов.

R_3Al

(R = CH_3, C_2H_5, i-C_4H_9)

Таблица 20

Взаимодействие енолацетатов общей формулы R′—CH=CH—O—C(=O)—R″ с ДИБАГ [171]

R′	R″	Образующийся диацетат диола	Выход, %	R′	R″	Образующийся диацетат диола	Выход, %
H	CH_3	1,3-Бутандиол	33	C_6H_5	CH_3	2-Фенил-1,3-бутандиол	48
C_2H_5	CH_3	2-Этил-1,3-бутандиол	44	H	H	1,3-Пропандиол	5
C_3H_7	CH_3	2-Пропил-1,3-бутандиол	49	H	C_2H_5	1,3-Пентандиол	49
C_4H_9	CH_3	2-Бутил-1,3-бутандиол	50	H	C_3H_7	1,3-Гександиол	43
C_5H_{11}	CH_3	2-Пентил-1,3-бутандиол	53	H	C_6H_5	1-Фенил-1,3-пропандиол	45

При исследовании взаимодействия енолацилатов с ДИБАГ немецкие авторы натолкнулись на интересную перегруппировку, сущность которой сводится к расщеплению эфирной связи с последующей миграцией ацильной группы. Гидролиз АОС, образующихся в реакции, приводит к 1,3-диолам, ацетилирование уксусным ангидридом дает 1,3-диацетаты (табл. 20) [171].

Как предполагают авторы, реакция протекает по следующей схеме:

$$R'-CH=CH-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'' \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} R'-CH=CH-O-\underset{\underset{OAlR_2}{|}}{CH}-R'' \rightarrow \text{[цикл: } R''-CH(-O-AlR_2 \leftarrow O-)\text{, } R'-CH=CH] \rightarrow$$

$$\rightarrow R'-CH\begin{cases} CH(R'')-O \\ CH=O \end{cases} \!\!\!\rightarrow AlR_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} R'-CH\begin{cases} CH(R'')-OAlR_2 \\ CH_2-OAlR_2 \end{cases}$$

$$\xrightarrow{Ac_2O} R'-CH\begin{cases} CH(R'')-OAc \\ CH_2-OAc \end{cases} \qquad \xrightarrow{H_2O} R'-CH\begin{cases} CH(R'')-OH \\ CH_2OH \end{cases}$$

$(R = i\text{-}C_4H_9)$.

РЕАКЦИИ С ЕНАМИНАМИ И ИМИНАМИ

ДИБАГ при температуре 40—60° С легко присоединяется к двойной связи енаминов с образованием АОС, содержащих в β-положении по отношению к атому алюминия третичную аминогруппу. Эта реакция проводилась с N-бутенил-, N-циклогексенил- и N-циклопентенилпиперидинами [172]. При гидролизе полученных АОС с хорошим выходом были выделены насыщенные амины.

Продукты присоединения ДИБАГ к енаминам термически нестойки и при нагревании разлагаются с образованием олефина и диизобутилалюминийпиперидина. Эта реакция может быть предложена как метод превращения карбонильного соединения в соответствующий олефин.

$$C_5H_{10}N-\underset{R}{C}=CH-R' \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} C_5H_{10}N-\underset{R}{CH}-\underset{Al(C_4H_9\text{-}i)_2}{CHR'}$$

$$\xrightarrow{80-100°C} (C_4H_9\text{-}i)_2Al-NC_5H_{10} + RCH=CHR' \qquad \xrightarrow{H_2O} C_5H_{10}N-\underset{R}{CH}-CH_2R'$$

$[R = H,\ R' = C_2H_5;\ R, R' = (CH_2)_3;\ R, R' = (CH_2)_4]$.

Так же как и органические гидриды алюминия, реагируют с енаминами гидрид алюминия и смешанные гидридхлориды алюминия [173]. Реакция протекает по типу гидроалюминирования. В то же время имеются разли-

Таблица 21

Реакции енаминов с гидридами алюминия

Енамин	Гидрид	Гидрид : : енамин	Продукты реакции (%)			
			олефин		амин	
1-N-Пирролидиноциклогексен	$AlHCl_2$	4 : 1	Циклогексен	(75)	N-Пирролидиноциклогексан	(22)
	AlH_2Cl	2 : 1		(75)		(15)
	AlH_3	4 : 1		(80)		(13)
6-Метил-1-N-пирролидиноциклогексен	$AlHCl_2$	4 : 1	3-Метилциклогексен	(19)	2-Метил-1-N-пирролидиноциклогексан	(81)
	AlH_2Cl	2 : 1		(42)		(57)
	AlH_3	4 : 1		(85)		(11)
6-н.Бутил-1-N-пирролидиноциклогексен	$AlHCl_2$	4 : 1	3-н.Бутилциклогексен	(4)	2-н.Бутил-1-N-пирролидиноциклогексан	(91)
	AlH_2Cl	2 : 1		(13)		(74)
	AlH_3	4 : 1		(91)		(8)
3-N-Пирролидино-2-пентен	$AlHCl_2$	4 : 1	2-Пентен	(27)	3-N-Пирролидинопентан	(66)
	AlH_2Cl	—		(35)		(56)
	AlH_3	4 : 1		(81)		(13)
4-N-Пирролидино-3-гептен	$AlHCl_2$	4 : 1	3-Гептен	(19)	4-N-Пирролидиногептан	(78)
	AlH_2Cl	2 : 1		(30)		(56)
	AlH_3	4 : 1		(85)		(9)

чия в продуктах гидролиза АОС, полученных с помощью AlH_3 или $AlHCl_2$. При использовании AlH_3 в продуктах гидролиза преобладает олефин, применение $AlHCl_2$ приводит в основном к насыщенному амину. В табл. 21 приведены данные по гидроалюминированию некоторых енаминов гидридами алюминия. Для установления места присоединения алюминия к двойной связи применяют дейтеролиз АОС [173].

$$\text{енамин} + AlHCl_2 \rightarrow (\delta+,\ \delta-,\ AlHCl_2) \xrightarrow{AlHCl_2} (Cl_2Al,\ AlHCl_2) \xrightarrow{D_2O} (D)$$

Енамин, полученный из сопряженного кетона, например $\Delta^{1,9}$-окталона, взаимодействует с AlH_3 с образованием 1,2,5,6,7,8-гексагидронафталина (39%), а также 2-N-пирролидино-1,2,3,4,5,6,7,10-октагидронафталина (54%) [174]. Таким образом, сопряженные диенамины реагируют с AlH_3 по типу 1,2-присоединения.

$$\text{N} \rightarrow \text{N},\ AlH_2 \rightarrow \ + \ \text{N}$$

Диенамины не реагируют с ДИБАГ в условиях, когда восстанавливаются кетогруппы и сложные эфиры. Например, при восстановлении стероида

CXXVIII енаминирование было использовано в качестве защитной операции [117].

CXXVIII

Интересный случай восстановления енамина алкалоидной природы с помощью ДИБАГ описан в работе [98]. Как видно из схемы, наряду с гидрированием двойной связи происходит замещение на водород метоксигруппы. Реакция идет в мягких условиях, что позволяет оставить незатронутым фрагмент β-кетоэфира, который связывается в комплекс с АОС.

Гидроцианирование енаминов и альдиминов с помощью $(C_2H_5)_2AlCN$ или смеси ТЭА—HCN было исследовано Нагата с сотр. [158, 175]. Взаимодействие диенаминов с обычным реагентом гидроцианирования (KCN +

CXXIX

CXXX

CXXXI

+ CH_3CO_2H) приводит к цианаминам, легко омыляющимся в Δ^4-3-кетоны. Реакция с ТЭА + HCN дает смесь стереоизомерных цианенаминов CXXIX. Гидролиз позволяет получить смесь 5α- и 5β-цианкетонов в соотношении 4 : 1. Присоединение $(C_2H_5)_2AlCN$ идет стереоспецифично, давая с выходом 57% 5α-цианенамин CXXX, гидролизующийся в 5α-цианкетон. Перхлорат имония CXXXI реагирует с ТЭА + HCN, давая смесь 5α- и 5β-цианенаминов.

Имины альдегидов взаимодействуют с ТЭА + HCN, присоединяя два моля HCN. Обработка дицианпроизводных CXXXII водным раствором щавелевой кислоты приводит к β-цианальдегидам наряду с небольшим количеством продуктов циклизации 2-иминопирролидинов CXXXIII. Следует отметить, что вместо ТЭА с успехом были использованы ДЭАХ и ЭАДХ.

RN=CH—C=C< —(ТЭА + HCN)→ RNH—CH(CN)—CH—C(CN)< —$(CO_2H)_2$→

CXXXII

→ O=CH—CH—C—CN + R—N(cyclic, =NH, H, CN) (R = Alk).

CXXXIII

Приводимые ниже примеры позволяют судить о том, что реакция идет с соединениями различного строения.

ТЭА + HCN

NHR, CN, CN, O, H, CN, CN, N, R, NH

O, H, AcO, O, H, CN, H, CN, N—R, NH

Интересно, что в реакции с диэтилалюминийцианидом образования иминопирролидинов не наблюдалось. Так, при взаимодействии $(C_2H_5)_2AlCN$ с имином CXXXIV после гидролиза водной щавелевой кислотой были получены цианальдегид (67%) и дицианамин (8,8%).

NR, CH, OAc, H, CXXXIV, H, O, NC, H, RN, CN, CH, H, NC, H

[R = C_6H_{11}, $(CH_3)_3C$].

РЕАКЦИИ С α-ЭПОКИСЯМИ

Взаимодействие эпоксисей с АОС может протекать в трех направлениях. Алкилирование характерно для триалкилатов алюминия, тогда как диалкилалюминийгидриды восстанавливают окиси. Изомеризация в аллильные спирты протекает под действием АОС различного строения.

$$\rangle CH-\overset{O}{\widehat{C-C}}\langle \xrightarrow{R_3Al} \begin{cases} \rightarrow HC-\overset{OH}{C}-C-R + \rangle CH-\overset{R}{C}-C-OH \\ \rightarrow HC-CHOH-C-H + HC-CH-C-OH \\ \rightarrow C{=}C-C-OH \end{cases}$$

Окись этилена реагирует с ТЭА и ТИБА, давая продукты присоединения. Состав продуктов реакции с ТЭА зависит от температуры. При температуре выше 10° С происходит изомеризация окиси в ацетальдегид, который присоединяет ТЭА, превращаясь в 2-бутанол. Выходы нормального продукта присоединения (1-бутанола) и 2-бутанола одинаковы. При 0° С изомеризация идет в незначительной степени, а при —20° С удается получить только 1-бутанол [176, 177]. ТИБА присоединяется к окиси этилена с образованием смеси (3 : 1) 4-метил-1-пентанола и 4-метил-2-пентанола с общим выходом 70% [176]. В патенте [176] сообщается, что в реакции могут быть использованы АОС с высшими радикалами. Состав продуктов реакции ТМА с окисью пропилена довольно сильно зависит от соотношения реагентов [178, 179].

Взаимодействие окиси пропилена с ТЭА приводит к образованию в качестве основного продукта 2-метилбутанола (98%), выход 2-пентанола незначителен.

ТЭА : окись	2-Пентанол, %	2-Метил-1-бутанол, %	ТЭА : окись	2-Пентанол, %	2-Метил-1-бутанол, %
1 : 1	31	18	3 : 2	1	98
	24	44	2 : 1	1	98

Проведение реакции при более высоких температурах и недостатке АОС приводит к ухудшению региоселективности реакции, однако общий выход увеличивается. Согласно патентным данным [180], эпоксипропан и 1,2-эпокси-2-метилбутан дают с ТЭА только продукты присоединения: 2-метил-бутанол и 2-метил-2-этилбутанол. Гомолог второй окиси 1,2-эпокси-2-метилпентан реагирует с ТЭА с образованием продуктов присоединения и восстановления, соотношение между которыми весьма заметно

Таблица 22

Влияние температуры на реакцию ТЭА с 1,2-эпокси-2метилпентаном [179]

T, °С	Продукты реакции, %			*T*, °С	Продукты реакции, %		
	2-Метил-2-этил-1-пентанол	4-Метил-4-пентанол	2-Метил-1-пентанол		2-Метил-2-этил-1-пентанол	4-Метил-4-пентанол	2-Метил-1-пентанол
−40	78	15	5	50	60	21	13
−32	74	14	8	100	48	28	15
0	70	19	6				

зависит от температуры опыта. В табл. 22 приводятся данные, характеризующие эту зависимость.

Взаимодействие ТМА с окисями различной структуры весьма обстоятельно исследовано в недавней работе французских авторов [181]. Было показано, что на исход реакции сильно влияет растворитель. В эфирных растворителях реакция либо сопровождается изомеризацией окиси, либо вообще не идет. Например, окись аллилбензола не вступает в реакцию с ТМА в эфирном растворе, тогда как в растворе гексана при 0° С в течение 4 час. с выходом 100% получен 2-метил-3-фенилпропанол. Реакция ТМА с 1,2-эпоксибутаном идет даже в гексане неудовлетворительно, давая 2-метилбутанол и 2-пентанол с выходами соответственно 30 и 5%. В эфире реакция не идет. Окись стирола в гексеновом растворе дает почти исключительно 2-фенилпропанол (86%), выход 3-фенил-2-пропанола всего 2%. В эфире идет изомеризация окиси в альдегид, который затем присоединяет ТМА, давая 3-фенил-2-пропанол [182].

Довольно сложно протекает реакция ТМА с окисью метилциклогексана. В эфире происходит изомеризация со скелетной перегруппировкой в метилформилциклопентан, который, присоединяя ТМА, превращается в спирт CXXXV. Выход составляет всего 10%. Это же соединение получается с выходом 40% при проведении реакции в гексановом растворе. Однако параллельно идет изомеризация в 2-метилциклогексанон, о чем можно судить по образованию продуктов присоединения ТМА — третичных спиртов — с выходами соответственно 12 и 6%. Нормальное течение реакции

Таблица 23

Взаимодействие окисей с ТЭА (гексан, 0° С, 4 час., окись : ТЭА = 1 : 2) [163]

Окись	Продукты реакции, % присоединения	Продукты реакции, % восстановления
Эпоксициклогексен	2-Этилциклогексанол (25)	Циклогексанол (8)
Эпоксистирол	2-Фенилбутанол (95)	2-Фенилэтанол (5)
1-Фенил-2,3-эпоксипропан	2-Бензилбутанол (80)	3-Фенилпропанол (20)
транс-1-Фенил-1,2-эпоксипропан	3-Фенил-2-пентанол (*трео*+ + *эритро*) (66)	1-Фенил-2-пропанол (31)

с раскрытием окисного кольца проходит все же в значительной степени. Выход вторичного спирта достигает 42%.

$$C_6H_5CH_2\text{-эпоксиэтан} \xrightarrow{\text{ТМА},\ C_6H_{14}} C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH_2OH$$

$$\text{1,2-эпоксибутан} \xrightarrow{\text{ТМА}} CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH + CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$$

$$C_6H_5\text{-эпоксиэтан} \xrightarrow{\text{ТМА}} \begin{cases} \xrightarrow{\text{эфир}} C_6H_5CH_2CH(OH)CH_3 \\ \xrightarrow{C_6H_{14}} CH_3CH(C_6H_5)CH_2OH \end{cases}$$

$$\text{1-метил-1,2-эпоксициклогексан} \begin{cases} \xrightarrow{\text{эфир}} \text{1-метилциклопентанкарбальдегид} \xrightarrow{\text{ТМА}} \text{1-(1-метилциклопентил)этанол (CXXXV)} \\ \xrightarrow{\text{гексан}} \text{транс-2,2-... OH} + \text{цис-... OH} + \text{2,2-диметилциклогексанол} + \text{CXXXV} \end{cases}$$

Взаимодействие окисей с ТЭА осложняется появлением продуктов восстановления, количество которых может составить почти третью часть (табл. 23). У ТИБА склонность к образованию продуктов восстановления проявляется в еще большей степени. На соотношение процессов присоединения и восстановления не влияют заметно ни соотношения реагентов, ни температура. Например, окись стирола реагирует с ТИБА в гексане, давая смесь 2-фенил-4-метилпентанола и 2-фенилэтанола с сохранением соотношения, близкого к 2 : 1 [183]. Как видно из данных табл. 24, некоторое, хотя и небольшое влияние оказывают электронные факторы.

$$X\text{—}C_6H_4\text{—}\overset{O}{CH\text{—}CH_2} \xrightarrow{\text{ТИБА}} (CH_3)_2CHCH_2CH(C_6H_4X)CH_2OH + X\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2CH_2OH$$

Таблица 24

Взаимодействие окисей замещенных стиролов с ТИБА (гексан, 35° С, 4 час., ТИБА : окись = 2 : 1) [183]

Заместитель X	Выход продуктов, %		Заместитель X	Выход продуктов, %	
	присоединения	восстановления		присоединения	восстановления
CH_3	50	31	Cl	61	25
H	64	25	B	60	23

Следует отметить, что диизобутилмагний дает 90% продуктов присоединения и только 10% восстановления — 9-фенилэтанол [183].

$$C_6H_5CH\overset{O}{—}CH_2 \xrightarrow{(i{=}C_4H_9)_2Mg} (C_6H_5)\text{-спирт-OH} + (OH)\text{-}C_6H_5 + H_5C_6\text{—}CH_2CH_2\text{—}OH$$

Реакция с сужением цикла протекает между моноокисью циклооктатетраена и ТЭА [184].

$$C_8H_8O \xrightarrow{ТЭА} C_7H_7\text{—}CH_2OH + C_7H_7\text{—}CHC_2H_5(OH)$$

Интересная побочная реакция была замечена при исследовании взаимодействия 1,2-эпокси-3-феноксипропана с ТИБА [6,7]. Наряду с ожидаемыми продуктами присоединения CXXXVI и восстановления CXXXVII был выделен непредельный спирт CXXXVIII. Соотношение продуктов зависит от температуры. Так, при 100° С главным образом (60%) идет восстановление, при 20—40° С преобладают реакции, ведущие к образованию спиртов CXXXVII, CXXXVIII. Предложена схема аномальной реакции, согласно которой на первой стадии ТИБА образует комплекс с окисью CXXXIX, реагирующий с енолизацией и выделением изобутана. Полученный при этом енолалюминат CXL вступает в реакцию карбалюминирования с новой молекулой ТИБА, что приводит к АОС CXLI. Далее следует дегидроалюминирование, приводящее к комплексу CXLII, и изомеризации последнего с CXLIII. После гидролиза образуется 1-фенокси-5-метил-3-гексен-2-ол (CXXXVIII).

$$C_6H_5OCH_2\text{—}\overset{O}{CH_2\text{—}CH_2} \xrightarrow{ТИБА} \underset{CXXXVI}{C_6H_5OCH_2\text{—}\underset{OH}{CH}\text{—}C_4H_9\text{-}i} + \underset{CXXXVII}{C_6H_5O\text{—}CH_2\text{—}CHOH\text{—}CH_3}$$

$$\underset{CXXXIX}{C_6H_5\text{—}O(\rightarrow AlR_3)\cdots O\text{—}CH_2,\ CH_2\text{—}CH} \xrightarrow[-C_4H_{10}]{} \underset{CXL}{C_6H_5\text{—}O(\rightarrow AlR_2)\cdots O,\ CH_2\text{—}C{=}CH_2} \xrightarrow{AlR_3}$$

$$\longrightarrow C_6H_5—O \begin{matrix} \nearrow AlR_2 \searrow \\ \\ \searrow \quad \swarrow \end{matrix} O \;\; \text{(цикл)}, \; CH_2—\overset{|}{C}(AlR_2)—CH_2R \; \text{(CXLI)} \xrightarrow{-R_2AlH} C_6H_5—O\text{(цикл } AlR_2, O) \; CH_2—C{=}CH—CH_2—CH(CH_3)_2 \; \text{(CXLII)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5—O\text{(цикл } AlR_2, O) \; CH_2—CH—CH{=}CH—CH—(CH_3)_2 \; \text{(CXLIII)} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow C_6H_5OCH_2—CHOH—CH{=}CH—CH(CH_3) \quad \text{CXXXVIII} \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

В ходе исследования реакций ТМА и ТЭА с окисями были получены интересные данные о механизме [181]. Ниже приводятся данные, характеризующие полноту протекания реакции между ТМА и 1-фенил-2,3-эпоксипропаном в зависимости от соотношения реагентов. Реакцию проводили в циклогексане при 0° С в течение 4 час.

ТМА : окись	2-Метил-3-фенилпропанол, %	ТМА : окись	2-Метил-3-фенилпропанол, %
1 : 1	0	1,7 : 1	75
1,2 : 2	29	2 : 1	100
1,5 : 1	56		

Таким образом, реакция начинается с обязательного комплексообразования. Один моль АОС связан в виде комплекса с окисью, либо с образующимся алкоголятом.

С целью установления влияния электронных факторов на реакцию было исследовано взаимодействие ТМА с *м*- и *п*-замещенными 1-фенил-2,3-эпоксипропанами. Сразу необходимо отметить, что электронные факторы не сказываются на направлении присоединения. Реакция идет в соответствии со схемой. Измерение скорости взаимодействия незамещенных и

$$X—C_6H_4—CH_2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH—CH_2} \xrightarrow{ТМА} X—C_6H_4—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2OH \qquad (X = H, CH_3, Cl).$$

замещенных окисей конкурентным способом показало, что при соотношении окись:ТМА = 1:1 АОС расходуется только на комплексообразование. Следует указать, что использовались эквимольные смеси незамещенной и замещенной окисей. При увеличении сотношения в пользу ТМА начинает идти реакция, скорость которой зависит от электроотрицательности заместителя окиси. Авторы работы [181] нашли постоянную серию (ρ —5,8), использовав уравнение Гаммета. Подобная большая величина ρ свидетельствует о появлении в процессе реакции сильного положительного заряда на углероде эпоксидной группы.

Очень интересны результаты опытов по присоединению ТЭА к *п*-замещенным окисям стильбенов. Если заместитель электроотрицателен, то больший положительный заряд появляется на α-углеродном атоме. Положительный заряд больше у α-углерода, когда заместитель является электронодонором. В соответствии с этим из окиси CXLIV был получен исключительно спирт CXLV, тогда как окись *п*-хлорстильбена дает смесь спиртов CXLVI и CXLVII с преобладанием (80%) первого.

$$X{-}C_6H_4{-}\overset{O}{CH{-}CH}{-}C_6H_5 \xrightarrow{\text{ТЭА}}$$

CXLIV : X = CH_3

$$\rightarrow X{-}C_6H_4{-}CH(C_2H_5){-}CHOH{-}C_6H_5 + X{-}C_6H_4{-}CHOH{-}CH(C_2H_5){-}C_6H_5$$

CXLV : X = CH_3 CXLVI : X = Cl

CXLVII : X = Cl

Эти данные подтверждают карбкатионный механизм реакции АОС с окисями, предложенный в работах [179, 185, 186].

$$>C{-}C< (O) + AlR_3 \xrightarrow{\text{быстро}} >C{-}C< (O{:}AlR_3) \xrightarrow{\text{медленно}} R{-}Al< \leftarrow R{-}AlR_2{:}O(>C{-}C<)$$

Характерно, что насыщенный аналог фенилэпоксипропана реагирует с ТМА в более жестких условиях. Однако даже при 35° С остается непрореагировавшей 39% окиси. Ожидаемый спирт CXLVIII был получен с выходом 58%, кроме того, протекает описанная ранее реакция метилирования, приводящая к (2-метилбутил)циклогексану с выходом 8% [181]. Различие между ароматической окисью и ее гидрированным производным следует объяснить стабилизацией карбкатиона при участии фенильного кольца. Авторы считают вероятным существование фенониевого иона CXLIX.

$$C_6H_{11}CH_2CH_2\overset{O}{CH{-}CH_2} \xrightarrow{\text{ТМА}} C_6H_{11}CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH + C_6H_{11}CH_2CH_2CH(CH_3)_2$$

CXLVIII

$$H\cdots\overset{+}{C{-}C}\cdots H \;(H,\; CH_2OAlR_2)$$

CXLIX

Тот факт, что в процессе взаимодействия АОС с эпоксисями образуется электрофильная частица, был подтвержден остроумным опытом. Так, 1-фенил-4,5-эпоксипентан с эквимольным количеством ТМА дает комплекс. При избытке ТМА (2 : 1) идет циклизация с образованием 1-оксиметил-1,2,3,4-тетралина с количественным выходом [181].

$$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{-oxirane} \xrightarrow{\text{ТМА}} [\text{cation}, \text{OAlR}_2] \longrightarrow \text{tetralin-CH}_2\text{OH}$$

Справедливости ради следует отметить, что аналогичную реакцию наблюдали ранее авторы патента [187], которые показали образование 2-*п*-толилпропанола в реакции окиси пропилена с ТЭА в толуольном растворе. Вследствие более высокой нуклеофильности ароматического ядра растворителя промежуточно образующийся катион атакует молекулу толуола. Алкилирования окиси ТЭА не происходит.

$$CH_3CH{-}CH_2(O) \xrightarrow{R_3Al} CH_3\overset{+}{C}HCH_2OAlR_2 \xrightarrow[-C_2H_6]{C_6H_5CH_3}$$

$$\longrightarrow H_3C{-}C_6H_4{-}CH(CH_3)CH_2OAlR_2 \xrightarrow{H_2O} H_3C{-}C_6H_4{-}CH(CH_3){-}CH_2OH$$

Необходимо рассмотреть стереохимию раскрытия окисей триалкилатами алюминия. Как показано в [179], окись *цис*-2-бутена присоединяет ТЭА, давая *трео*-3-метил-2-пентанол, тогда как из *транс*-2,3-эпоксибутана был получен *эритро*-изомер. Присоединение идет с образованием алкоголятов CL, CLI.

CL

CLI

Таблица 25

Выход соединений (в %) в реакции АОС с *цис*- и *транс*-1-фенил-1,2-эпоксипропанами (гексан, 0° С, 4 час., АОС : окись 2 : 1) [181, 185]

АОС	*цис*-Окись					*транс*-Окись				
	CLII	CLIII	CLIV	CLV	CLVI	CLII	CLIII	CLIV	CLV	CLVI
ТМА	6	77	8	0	9	63	37	0	0	0
ТЭА	7	61	12	17	3	47	19	2	31	1

Подобная закономерность, когда *цис*-окиси превращаются в *трео*-спирты, а *транс*-окиси — в *эритро*-изомеры, была найдена французскими авторами [181, 185]. Правда, как видно из данных табл. 25, в случае *цис*- и *транс*-1-фенил-1,2-эпоксипропанов можно говорить о преимущественном направлении реакции, протекающей по схеме:

$$C_6H_5{-}\overset{O}{CH{-}CH}{-}CH_3 \xrightarrow{\text{ТМА, ТЭА}} \underset{\text{CLII}}{CH_3C(OH)(R)\ldots C_6H_5} + \underset{\text{CLIII}}{CH_3C(OH)(R)\ldots C_6H_5} + \underset{\text{CLIV}}{C_6H_5CH_2C(=O)CH_3} +$$

$$+ \underset{\text{CLV}}{C_6H_5CH_2CH(OH)CH_3} + \underset{\text{CLVI}}{C_6H_5CH_2C(OH)(R)CH_3} \qquad (R = CH_3,\ C_2H_5).$$

Как и следует ожидать, выход побочных продуктов в реакции с ТЭА выше. Особенно возрастает доля продуктов восстановления и изомеризации.

Изомерные фенилглицидные эфиры реагируют с ТМА в мягких условиях с образованием оксиэфиров. *цис*-Изомер преимущественно дает *трео*-оксиэфир CLVII, *транс*-изомер превращается в *эритро*-оксиэфир CLVIII [188].

$$C_6H_5{-}\overset{O}{CH{-}CH}{-}CO_2C_2H_5 \xrightarrow{\text{ТМА}} \underset{\text{CLVII}}{C_6H_5CH(CH_3){-}CH(OH)CO_2C_2H_5} + \underset{\text{CLVIII}}{C_6H_5CH(CH_3){-}CH(OH)CO_2C_2H_5}$$

Раскрытие циклических окисей приводит к *транс*-алкилцикланолам. Правда, выходы не всегда высоки. Например, окись циклогексена реагирует с ТМА, давая *транс*-2-метилциклогексанол с выходом 20% [181]. Выходы повышаются для окисей циклопентанового ряда. Так, реакция между окисью циклопентана и диэтил(1-октинил)алюминием, приводящая к ацетиленовому спирту CLIX, идет с выходом до 98% [189]. Окись циклопентана реагирует с диэтилэтоксиэтинилалюминием, давая спирт CLX с выходом 85% [190].

$$\text{окись циклогексена} \xrightarrow{\text{ТМА}} \text{2-}CH_3\text{-циклогексанол (OH, } CH_3\text{)} \qquad \text{окись циклопентана} \longrightarrow \text{2-}(C{\equiv}C{-}R)\text{-циклопентанол}$$

$$\text{CLIX}: R = C_6H_{13}$$

$$\text{CLX}: R = OC_2H_5$$

Реакции окисей циклопентанового ряда с АОС ацетиленового типа были успешно применены в ряде схем синтеза простаноидов. Так, одним из промежуточных продуктов на пути к 7-оксапростагландину $F_{1\alpha}$ является ацетиленовый триол CLXI, полученный при взаимодействии *цис*-дибензилоксиэпоксициклопентана с диэтилоктинилалюминием [191, 192]. Мож-

но использовать также *бис*-триметилсилиловый эфир *цис*-диоксиэпоксициклопентана.

CLXI

($R = CH_2C_6H_5$, $Si(CH_3)_3$).

Реакция *цис*-дибензилоксиэпоксициклопентана с диметил(S)-(—)-3-трет-бутилоксиоктинилалюминием дает смесь энантиомеров CLXII, CLXIII. Первый из них, имеющий природную конфигурацию, был использован для синтеза 7-оксапростагландина, а второй — для синтеза его энантиомера. Образование этих соединений ясно из схемы.

$(CH_3)_2AlR'$

CLXII CLXIII

($R = CH_2C_6H_5$; $R' = C{\equiv}C{-}CH(C_5H_{11})OC(CH_3)_3$).

транс-Дибензилоксиэпоксициклопентан вводили в реакцию с диэтилтетрагидропиранилоксиоктинилалюминием, получив при этом ацетиленовый триол CLXIV.

$C{\equiv}C{-}(CH_2)_5OC_5H_9O$

CLXIV ($R = CH_2C_6H_5$).

Зависимость региоселективности раскрытия окисного кольца от структурных факторов можно видеть на примерах синтеза простаноидов [193—195]. Так, эпоксидиол CLXV под действием диметил(трет.бутилоксиоктинил)алюминия превращается исключительно в ацетиленовый тетрол природной конфигурации CLXVI. Если в реакцию брать эпоксиацеталь CLXVII, то с выходом 64% образуется смесь триолов, содержащая соединение CLXVIII и изомерный триол CLXIX в соотношении 84 : 16. Еще более тонкое различие обнаруживается в поведении энантиомеров. Так, оптический антипод соединения CLXVII, эпоксидиол CLXV, имеющий правое вращение, при взаимодействии с АОС дает смесь с преобладанием (65%) изомера CLXIX.

CLXV : R = CH_2OH CLXVI : R = CH_2OH

CLXVII : R = HC<(O—O) CLXVIII : R = HC<(O—O) CLXIX : R = HC<(O—O)

Влияние растворителя на направление реакции циклических окисей с АОС ацетиленового типа видно на примере реакций 3,4-эпоксициклопентена с диэтилгексинилалюминием [196]. Так, в смеси толуола с ТГФ образуется смесь трех спиртов с преобладанием *транс*-4-окси-5-гексинилциклопентена. В толуоле происходит изомеризация окси в 3-циклопентенон, который далее дает третичный ацетиленовый спирт. Некоторые данные о реакциях циклических окисей с АОС содержатся в обзоре [197].

толуол

толуол + ТГФ

(R = $C{\equiv}C{-}C_4H_9$).

Региоспецифичностью отличаются реакции присоединения диалкилвинилаланов и ат-комплексов типа CLXX к окисям этилена и пропилена, приводящие к соответствующим спиртам. Окись стирола дает смесь (1 : 1) первичного и вторичного спиртов [198].

$$R'{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[C_4H_9Li]{R_2AlH} Li^+\left[\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}H\\ \bar{A}lR_2C_4H_9\end{matrix}\right] \xrightarrow{R''\text{-epoxide}} \begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}H\\ CH_2{-}CH(OH){-}R''\end{matrix}$$

CLXX

Реакция эпоксинитрилов с ТМА проходит в две стадии. Сначала идет нормальное присоединение с раскрытием эпоксидного цикла, приводящее к циангидрину. Отщепление цианистого водорода дает альдегиды [199].

$$RR'C(O)CH{-}CN \xrightarrow{Al(CH_3)_3} RR'C(CH_3){-}CH(OH)CN \longrightarrow RR'CCH_3CHO$$

(R и R' = CH_3, C_6H_5).

транс-Диаксиальное раскрытие стероидных эпокисей происходит при гидроцианировании по методу Нагата [200] с помощью $(C_2H_5)_2AlCN$ или реагента ТЭА + HCN. Выходы циангидринов, как правило, значительно выше, чем в опытах по гидроцианированию окисей стандартным методом (KCN + + NH_4Cl) [201]. Так, показано, что 5β, 6β-окиси стероидов реагируют с $(C_2H_5)_2AlCN$ или ТЭА + HCN с образованием циангидринов, выход которых доходит до 97%. Реагент KCN + NH_4Cl не раскрывает окись. Если применить реагент HCN + ДЭАХ, то наряду с циангидридами образуются хлоргидрины. Реакция 2α,3α-окисей позволяет получать 2β-циан-3-α-оксистероиды, 3α,4α-оксиды дают 3α-окси-4β-цианстероиды, а 11α,12α-оксиды превращаются в 11β-циан-12α-спирты.

Влияние стереоизомерии окиси на направление раскрытия видно на примере 9,11-окисей. Так, α-окись дает только циангидрин CLXXI, тогда как β-окись превращается в 9α-циан-11β-оксистероид, причем одновременно образуется в заметном количестве 11-кетон.

RO, O, H, RO, CN, OH, RO, Cl, OH

O, O, RO, H, NC, O, OH, CLXXI

O, O, RO, H, HO, O, CN, O, O

Интересное отличие было отмечено для реакций стереоизомерных 5,10-эпоксикеталей CLXXII, CLXXIII с ТЭА + HCN. Первый изомер дает только *транс*-циангидрин, тогда как 5β,10β-окись не только дает изомерный *транс*-циангидрин, но и реагирует по аномальной схеме *цис*-раскрытия. Выход *цис*-циангидрина при использовании HCN + ТЭА равен выходу *транс*-изомера. Если применять $(C_2H_5)_2AlCN$, то соотношение *транс*-: *цис*-изомеров составляет 5 : 1. Реакция 16α,17α-эпокси-20-кетонов под действием ТЭА + HCN идет с перегруппировкой, приводя к D-гомостероиду CLXXIV.

Таким образом, раскрытие окисей с помощью АОС проходит в соответствии с приводимой ниже схемой, предусматривающей атаку второй молекулой АОС с наименее экранированной стороны, с образованием

транс-продуктов [181]. *цис*-Раскрытие является исключением. Различные реакции окисей, протекающие с образованием *цис*-изомеров, описаны в обзоре [202].

Восстановление окисей проходит под действием АОС, содержащих радикалы с β-водородным атомом, либо с помощью гидридов алюминия. Наиболее активным восстановителем является ДИБАГ. Согласно данным Захаркина с сотр. [203], приводимым в табл. 26, ДИБАГ восстановливает окиси с образованием смесей спиртов. Следует указать, что восстановление в ряде случаев имеет низкую региоселективность, что невыгодно отличает ДИБАГ от $LiAlH_4$, который всегда дает почти исключительно более разветвленные спирты.

В работе [204] исследовано восстановление винилоксиранов с помощью ДИБАГ, характеризуя которое, авторы приводят две схемы. По первой схеме идет восстановительное раскрытие окиси с образованием спиртов CLXXV и CLXXVI. Вторая схема предусматривает сопряженное восстановление, дающее Z- и E-изомеры CLXXVII и CLXXVIII.

Таблица 26

Восстановление окисей ДИБАГ и $LiAlH_4$ [203]

Окись	Продукты реакции	Выход, %	
		ДИБАГ	$LiAlH_4$
1,2-Эпокси-3-метилбутан	3-Метил-2-бутанол	95	—
	3-Метил-1-бутанол	5	—
1,2-Эпоксиоктан	2-Октанол	90	100
	1-Октанол	10	—
2,3-Эпокси-2,4,4-триметилпентан	2,4,4-Триметил-2-пентанол	80	100
	2,4,4-Триметил-3-пентанол	12	—
1,2-Эпокси-1-метилциклогексан	1-Метилциклогексанол	60	100
	2-Метилциклогексанол	40	—
3,4-Эпокси-1-бутен	1-Бутен-3-ол	46	95—98
	2-Бутенол	54	2—5
Эпоксистирол	1-Фенилэтанол	21	90—95
	2-Фенилэтанол	71	5—10

CLXXV CLXXVI

CLXXVII CLXXVIII

CLXXIX CLXXX CLXXXI

В ряду окисей CLXXIX—CLXXXI возрастает склонность к сопряженному восстановлению. Так, содержание спиртов, образовавшихся в результате 1,4-присоединения, составляет для CLXXIX — 46, CLXXX — 73, CLXXXI — 100% от всей суммы продуктов. Изменяется также соотношение Z- и E-изомеров. Например, при восстановлении винилоксирана CLXXX соотношение Z : E = 78 : 22. Для двух других, напротив, преобладает (83—88%) E-изомер. О том, насколько сложно может проходить восстановление винилоксиранов, видно из приводимой на стр. 228 схемы и табл. 27.

Таблица 27

Восстановление 2-метил-1,2-эпоксибутана с помощью ДИБАГ [204]

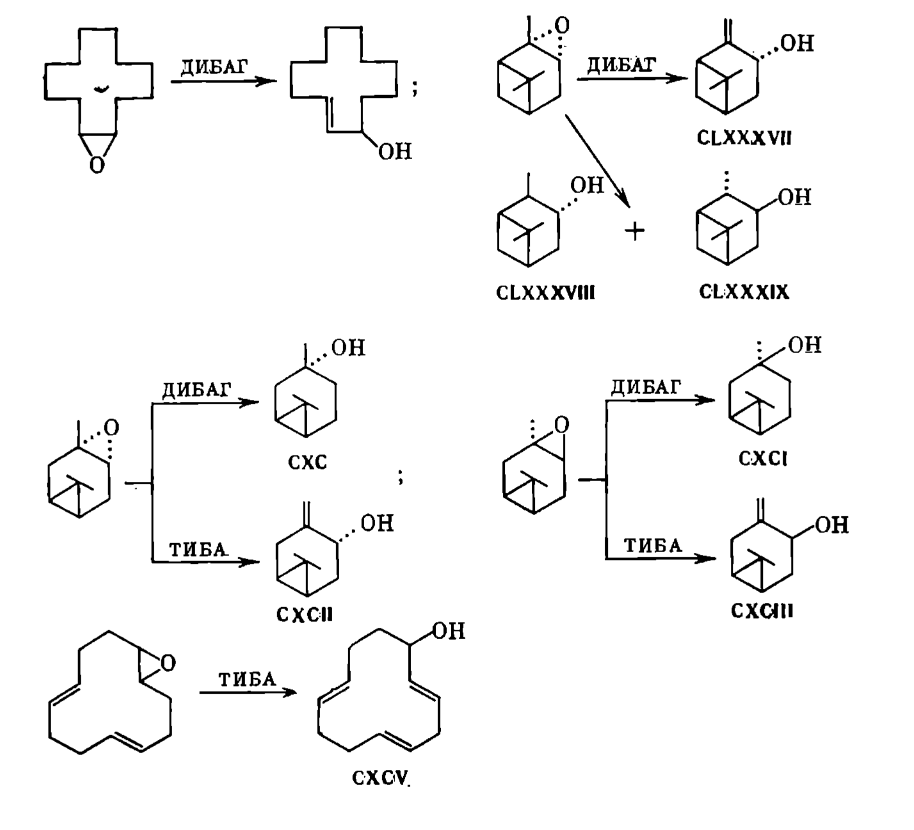
Растворитель	*T*, °C	Общий выход, %	Выход спиртов, %				
			CLXXXII	CLXXXIII	CLXXXIV	CLXXXV	CLXXXVI
Гексан	68	71	95	5	0	0	0
	0	65	90	10	0	0	0
Бензол	80	33	83	3	0	0	14
ТГФ	0	59	16	0	84	0	0
	65	62	34	0	66	0	0
Эфир	35	48	0	0	0	100	0

ДИБАГ → CLXXXII + CLXXXIII + CLXXXIV + CLXXXV + CLXXXVI

Обращает на себя внимание тот факт, что в гексане идет преимущественно сопряженное восстановление. В ТГФ образуется продукт прямого восстановления — менее алкилированный спирт. Отличие винилоксиранов от насыщенных окисей заключается в том, что последние дают при восстановлении преимущественно более алкилированные спирты. В ряде случаев эффективным восстановителем служит ТИБА. Так, при неглубоких степенях конверсии окись циклогексена, 1-метил-1,2-эпокси- и 1,2-диметил-1,2-эпоксициклогексаны дают в основном продукты восстановления и продукты изомеризации [205].

Восстановление окисей является карбкатионным процессом, проходящим согласно следующим схемам [181]:

$(R = i\text{-}C_4H_9)$.



ДИБАГ
OH
ДИБАГ
OH
CLXXXVII
OH
OH
CLXXXVIII
CLXXXIX
ДИБАГ
OH
CXC
ТИБА
OH
CXCII
ДИБАГ
OH
CXCI
ТИБА
OH
CXCIII
ТИБА
OH
CXCV

Исключительно интересным применением АОС является их использование для изомеризации окисей в аллильные спирты, протекающей часто с высокими выходами. Впервые открытая в работе [206], эта реакция затем была развита французскими авторами [112, 207, 208]. Согласно [206], окись *цис*-циклододецена превращается под действием ДИБАГ в циклододеценол. Изомеризация окиси α-пинена ДИБАГ дает *транс*-пинокарвеол (CLXXXVII). Если применять обратный порядок смешения, т. е. добавлять окись к ДИБАГ, то образуются только продукты восстановления — пинокамфеолы CLXXXVIII, CLXXXIX. Последний является продуктом восстановления промежуточно образующегося кетона пинокамфона. Стереоизомерные окиси 3-карена под действием ДИБАГ восстанавливаются, давая каранолы CXC, CXCI, тогда как ТИБА вызывает изомеризацию в аллильные спирты CXCII, CXCIII. Изомеризация окиси цедрена с помощью ТИБА дает цедренол (CXCIV) [112]. Этот же спирт был получен из окиси или кетона при взаимодействии с изопропилатом алюминия [209]. Моноокись 1,5,9-циклододекатриена довольно гладко превращается под действием ТИБА в 2,5,9-додекатриенол CXCV [7].

ТИБА, $Al(OC_3H_7)_3$ → OH CXCIV ← $Al(OC_3H_7)_3$

Согласно [210], универсальным реагентом, изомеризующим окиси с высокими выходами при низкой температуре, является диэтил-2,2,6,6-тетраметилпиперидилалюминий (CXCVI). Это АОС получают из ДЭАХ и 2,2,6,6-тетраметилпиперидина лития. Реакция его с окисью (E)-циклододецена протекает за 3 час. при 0° C и приводит к (E)-2-циклододеценолу с выходом 90%. Характерно, что азотсодержащие АОС, полу-

$(C_2H_5)_2Al—N$ CXCVI

CXCVII

CXCVIII → CXCIX

ченные с применением вместо 2,2,6,6-тетраметилпиперидина диэтиламина, диизопропиламина или дициклогексиламина, дают выходы аллильного спирта не выше 45%. Направление изомеризации геометрических изомеров сильно отличается. Так, окись (Z)-6-метил-5,6-эпоксиундекана превращается в 5-окси-6-метиленундекан, E-изомер превращается в спирт CXCVII. Весьма интересным примером является превращение диокиси CXCVIII в триол CXCIX, осуществленное с выходом 41% в ходе синтеза ювенильного гормона C_{18}-*cecropia*.

Для более полного представления об активности АОС CXCVI в реакции изомеризации окисей приведем несколько схем, осуществленных авторами работы [210].

OH ; OH → HO OH
85% 88%

OH → OH OH
90%

РЕАКЦИИ С КИСЛОТАМИ, СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ И ЛАКТОНАМИ

Кислоты реагируют с триалкилатами алюминия с образованием солей, существующих в виде димеров типа CC [211]. Соединения подобного рода, полученные из ТЭА или ТИБА и уксусной, пропионовой, акриловой и метакриловой кислот, представляют собой бесцветные жидкости, перегоняющиеся в вакууме [212]. Соли акриловых кислот способны сополимеризоваться со стиролом и метилметакрилатом [213]. Если применять избыток АОС, то идет восстановление кислот, глубина которого зависит от условий. Так, бензойная кислота в бензольном растворе при 45° С в течение 8 час. превращается под действием ДИБАГ в бензиловый спирт [214]. Ундеценовая и трифторуксусная кислоты дают ундециленовый спирт и трифторэтанол [215]. Если восстановление кислот вести при —70° С в эфирных растворителях, то образуются альдегиды, что было показано на примерах получения гексаналя и изовалераля из соответствующих кислот под действием ДИБАГ с выходами 50—70% [216].

Соглано данным Циглера с сотр. [217], ундециленовую кислоту под действием избытка ДИБАГ можно превратить в 1,11-ундекандиол. Реакция начинается с восстановления карбоксильной группы, затем следует гидроалюминирование двойной связи. Окисление воздухом приводит к диолу. Взаимодействие сложных эфиров с АОС начинается с комплексообразования. Комплексы состава 1 : 1 образуют с эфирами триалкилаты алюминия, диалкилалюминийгалогениды и другие АОС [33]. Комплексы относительно устойчивы. Например, комплекс 1 : 1 ТФА с этилбензоатом устойчив в кипящем бензоле [218].

$$RCO_2H \xrightarrow{R'_2AlH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OAlR'_2 \xrightarrow{R'_2AlH} R'_2-Al\langle(O-C(R)-O)_2\rangle Al-R'_2 \rightarrow$$

CC

$$\rightarrow R-C(OAlR'_2)(OAlR'_2)H \rightarrow RCH_2-OAlR'_2 + R'_2AlOAlR'_2$$

$$\downarrow H_2O \qquad\qquad \downarrow$$

$$R-C(=O)H \qquad\qquad RCH_2OH$$

$$CH_2{=}CH(CH_2)_8CO_2H \xrightarrow{R_2AlH} CH_2{=}CH(CH_2)_8CH_2Oal \xrightarrow{alH}$$

$$\rightarrow al(CH_2)_{11}Oal \xrightarrow{O_2;\ H_2O} HO(CH_2)_{11}OH$$

Восстановление сложных эфиров с помощью ДИБАГ может приводить к альдегидам или первичным спиртам в соответствии со следующей схемой:

$$RCO_2R' \xrightarrow{alH,\ -70^\circ\ C} RCH\langle{}^{OR'}_{Oal} \rightarrow \begin{cases} \longrightarrow RC(=O)H + alOR' \\ \xrightarrow{H_2O} RC(=O)H + R'OH \\ \xrightarrow{alH} RCH_2Oal \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH \end{cases}$$

Были восстановлены в соответствующие альдегиды метиловые, этиловые, пропиловые, изопропиловые и изобутиловые эфиры масляной, капроновой, ω-этоксиэнантовой, δ-хлорвалериановой, бензойной и фенилуксусной кислот. Выходы во всех случаях были весьма высокими (70—95%). Необходимым условием получения альдегидов является низкая температура восстановления (—20—70° С) [219, 220]. Описаны примеры восстановления эфиров кислот более сложного строения. Так, диметилтерефталат восстанавливается ДЭАГ, давая терефталевый диальдегид с выходом 79% [221]. Диметиловый эфир 2,3-хинолиндикарбоновой кислоты превращается в 2,3-диформилхинолин с выходом 40% [222]. Восстановление с помощью ДИБАГ было успешно применено в ряду алкалоидов. Например, эфир CCI превращается в протоэметин (CCII) [223, 224].

Восстановление сложноэфирной группировки в соединении CCIII сопровождается реакцией дебензоилирования [225].

Тонкость метода можно продемонстрировать на примере селективного восстановления эфиров алкалоидной природы. Как видно, в первую оче-

CCI: R=CO_2CH_3

CCII: R=$C(=O)H$

CCIII

ДИБАГ

редь восстановление затрагивает карбметоксигруппу, тогда как трет.бутиловые и изопропиловые эфиры остаются незатронутыми [226].

($R'=i\text{-}C_3H_7$, $t\text{-}C_4H_9$; $R=C_2H_5$, CO_2R).

Попытки получения альдегидов из α,β-ненасыщенных кислот были не очень удачными. Так, из этилциннамата был получен в основном коричный спирт, тогда как выход альдегида составил всего 10% [219]. Причину этого авторы видят в том, что в промежуточно образующемся соединении двойная связь облегчает гидрогенолиз аллильной С—О-связи.

$$>C=C(-)-CH(OR')(OAlR_2) \xrightarrow{R_2AlH} >C=C(-)-CH_2OAlR_2 + R_2AlOR'$$

В согласии с этими данными метиловый эфир витамин-А-кислоты превращается под действием ДИБАГ в витамин-А-спирт [227], а стероидный кетоэфир CCIV количественно дает диол [117].

R=CO_2CH_3, CH_2O

CCIV

ДИБАГ

CCV: R=COC_6H_5, H

Несколько неожиданным кажется исход восстановления непредельного эфира CCV с помощью ДИБАГ, завершившегося только снятием бензоильной защиты [228].

Для превращения стероидного кетоэфира CCVI в кетоспирт был остроумно использован ДИБАГ. Как видно из схемы, превращение диалюмината в присутствии ацетона и изопропанола является типичным случаем окисления по Оппенауэру [229].

$$\text{CCVI (}CO_2CH_3\text{)} \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \text{(alO, }CH_2O\text{—al)} \xrightarrow[(CH_3)_2CHOH]{(CH_3)_2CO} \text{(O, }CH_2OH\text{)}$$

Восстановление ДИБАГ при низких температурах, приводящее к получению альдегидов, было применено для пиридинкарбоновых эфиров [230], эфиров терпеновых кислот [220] и других соединений довольно сложного строения [231]. Для получения альдегидов из сложных эфиров вместо ДИБАГ можно успешно применять $NaAl(i\text{-}C_4H_9)_2H_2$, легко получающийся из ДИБАГ и гидрида натрия [232]. С помощью этого реагента эфиры алифатических и ароматических кислот превращаются в альдегиды с выходами 70—95%. Необходимо указать, что реагент действует мягче ДИБАГ. Так, из этилциннамата был получен коричный альдегид с выходом 30%. В более жестких условиях эфиры гладко восстанавливаются в первичные спирты, причем в реакцию можно брать эфиры моно- и дикарбоновых, а также ненасыщенных кислот.

Сложнее проходят реакции триалкилатов алюминия с эфирами. Продуктами реакции могут быть первичные, вторичные и третичные спирты, а также кетоны.

$$RCO_2CH_3 \xrightarrow{AlR'_3} \underset{\text{CCVII}}{RCH_2OH} + \underset{\text{CCVIII}}{RR'CHOH} + \underset{\text{CCIX}}{R\text{—}CR'_2\text{—}OH} + \underset{\text{CCX}}{R\text{—}C(=O)\text{—}R'}$$

Из данных, приводимых в табл. 28, следует, что состав продуктов взаимодействия триалкилатов алюминия с эфирами зависит от строения АОС и соотношения реагентов.

Этилбензоат и его *п*-замещенные производные реагируют с ТЭА при 150° С в двух направлениях. Продуктами реакции являются замещенные пропиофеноны (присоединение) и бензальдегиды (восстановление). Выходы

Таблица 28

Взаимодействие АОС со сложными эфирами в растворе циклогексана [233]

АОС (условия реакции)	Эфир	АОС : : эфир	Выход продуктов реакции, %			
			CCVII	CCVIII	CCIX	CCX
ТМА (35° С, 4 час.)	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	1 : 1	—	—	1	—
	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	3 : 1	—	—	82	—
	$C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5$	1 : 1	—	—	25	6
	$C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5$	3 : 1	—	—	90	—
ТЭА (35° С, 4 час.)	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	1 : 1	—	1,5	1,0	—
	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	3 : 1	—	27	43	—
	$C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5$	1 : 1	—	14	9	5
	$C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5$	3 : 1	—	47	41	—
ТИБА (80° С, 24 час.)	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	1 : 1	13	17	—	2
	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	3 : 1	33	21	—	5
	$C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5$	1 : 1	9	27	—	2
	$C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5$	3 : 1	38	37	—	5

пропиофенонов колеблются в пределах 17—30% [234].

$$X-C_6H_4-CO_2C_2H_5 \xrightarrow{\text{ТЭА}} X-C_6H_4-C(=O)-C_2H_5 + X-C_6H_4-CHO \quad (X = Alk).$$

Характерной особенностью ТМА является способность в жестких условиях превращать кислоты в соединения, содержащие вместо карбоксильной группы трет.бутильную группировку [91]. В частности, были осуществлены следующие реакции. Выходы составляют 40—75%.

$$X-C_6H_4-CO_2H \longrightarrow X-C_6H_4-C(CH_3)_3; \quad C_{10}H_7-CO_2H \longrightarrow C_{10}H_7-C(CH_3)_3$$

X=Cl, Br

$$C_{15}H_{31}CO_2H \longrightarrow C_{15}H_{31}C(CH_3)_3; \quad CH_2{=}CH(CH_2)_8CO_2H \longrightarrow CH_2{=}CH(CH_2)_8C(CH_3)_3.$$

Согласно последним данным [235], ТМА реагирует с метилбензоатом, давая диметилфенилкарбинол и следы α-метилстирола. Действие ДМАХ на метилбензоат приводит к α-метилстиролу и трет.бутилбензолу. Взаимодействие эфиров с пропаргилалюминийсесквибромидом позволяет получать третичные спирты. Именно так протекает реакция формиатов и ацетатов [236].

$$RCO_2C_2H_5 + HC{\equiv}CCH_2Al_{2/3}Br \longrightarrow RC(OH)(CH_2C{\equiv}CH)_2. \quad (R = H, CH_3).$$

Согласно [237], этилацетат и этилхлорацетат реагируют с АОС, полученным «*in situ*» из 1-бром-2-пентена, с образованием соответствующих третичных спиртов.

$$XCH_2{-}CO_2C_2H_5 + BrCH_2CH{=}CHC_2H_5 \xrightarrow{Al} XCH_2{-}C(OH)(CH(C_2H_5)CH{=}CH_2)_2 \quad (X = H, Cl).$$

Эфиры α,β-ненасыщенных кислот с ТЭА реагируют, давая продукты 1,2- и 1,4-присоединения. Например, метилметакрилат присоединяет ТЭА, превращаясь в 2-метил-3-этил-1-пентен-3-ол и 4-метил-3-гептанон [238]. Этиловый эфир этилентетракарбоновой кислоты реагирует с ТЭА по типу 1,4-присоединения.

$$(H_5C_2O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2C{=}C(CO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{ТЭА} (C_2H_5O_2C)_2\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}{-}CH(C(=O)C_2H_5)(CO_2C_2H_5)$$

$$CH_2{=}C(CH_3)CO_2CH_3 \xrightarrow{ТЭА} CH_2{=}C(CH_3){-}C(OH)(C_2H_5)_2 + CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)C(=O)C_2H_5$$

Этиловые эфиры коричной и кротоновой кислот дают с ТЭА преимущественно (58—65%) продукты 1,2-присоединения. Удельный вес сопряженного присоединения невелик (4—10%) [239].

$$RHC{=}CHCO_2C_2H_5 \xrightarrow{ТЭА} RCH{=}CHCOH(C_2H_5)_2 + R\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}{=}O \quad (R{=}CH_3, C_6H_5).$$

Как показали японские авторы [170], сложные эфиры аллильных спиртов (опыты проводили на эфирах гераниола) при взаимодействии с ТМА, ТЭА или ТИБА дают в каждом случае смесь двух углеводородов, один из которых является продуктом аллильной перегруппировки. Общий выход составляет 65—86%. Соотношение изомеров зависит от строения АОС и сложного эфира. Например, геранилацетат под действием ТИБА дает с выходом 66% смесь 2,6,10-триметил-2,6-ундекадиена и 2,6,8-триметил-6-винил-2-нонена в соотношении 97 : 3. Выход продукта аллильной перегруппировки в реакции геранилацетата в ТМА составляет 8%, тогда как ТЭА дает перегруппировочный продукт (2,6-диметил-6-этил-2,7-октадиен) с выходом 30%.

$$\text{Геранил-OR} \xrightarrow{R'_3Al} [\text{аллильный катион}]^{+} \rightarrow \text{Геранил-R'} + (CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3)(R')CH{=}CH_2$$

$(R{=}COH,\ COCH_3,\ CO_2C_2H_5;\ R'{=}CH_3,\ C_2H_5,\ i\text{-}C_4H_9).$

Гидроцианирование эфиров непредельных кислот стероидного ряда с помощью $(C_2H_5)_2AlCN$ исследовано в [240]. Ниже приводятся некоторые из осуществленных схем. Выходы, как правило, невысоки (20—40%), однако японские авторы нашли подход, позволяющий резко увеличить выход цианэфиров. Так, если применять тиоэфиры кислот, то выходы приближаются к 90%. Как видно, при замене кислорода на серу изменяется стереохимия цианидов.

CO_2CH_3 $(C_2H_5)_2AlCN$ RO CO_2CH_3 CN ; CO_2CH_3 H → CO_2CH_3 NC H

COSR → COSR CN ; O RS C H → COSR NC H

Согласно [241], серусодержащие АОС могут быть с успехом использованы для введения серы в молекулы сложных эфиров. Продуктами реакции являются эфиры тионовых и тиоловых кислот в зависимости от того, применяется $[(C_2H_5)_2Al]_2S$ или $(C_2H_5)_2AlSR$. Предложена следующая схема реакции:

$RCO_2R' + [(C_2H_5)_2Al]_2S \rightarrow$ [R—C(=O→Al)—O(R')→Al—S—Al] $\rightarrow$ [>Al—O, S—Al<, R—C—OR'] $\rightarrow$

$\rightarrow R—C(=S)OR' + [(C_2H_5)_2Al]_2O$,

$RCO_2R' + (C_2H_5)_2AlSR'' \rightarrow RCOSR'' + (C_2H_5)_2AlOR'$

($R=CH_3$, C_3H_6, C_6H_5, C_4H_9O; $R'=CH_3$; R''=Alk).

Восстановление лактонов с помощью ДИБАГ является широко распространенным синтетическим приемом. Исход реакции зависит от температурных условий. Так, при температуре от —20 до —70° С идет частичное восстановление с образованием гемацеталей, полное восстановление дает диолы. Впервые на возможность восстановления лактонов в гемацетали (лактолы) указано в работе Циглера с сотр. [227].

$(CH_2)_n$—O—C=O $\xrightarrow{R_2AlH}$ $(CH_2)_n$—O—CHOH $\rightarrow$ $(CH_2)_n$(O—H)(CH_2OH) (n=4-6)

Это превращение послужило одной из важных стадий в ряде синтезов простаноидов. Так, Кори и Мойнер [242] количественно осуществили следующее восстановление:

Близкие по структуре лактоны были превращены в лактолы с высокими выходами [243—245]. В химии стероидов это превращение использовано в ходе синтеза 21-дезоксиальдостерона [246].

Восстановление α,β-ненасыщенных лактонов с помощью ДИБАГ сопровождается дегидратацией, что позволяет получить фураны. Ниже приводятся некоторые схемы [247, 248].

Возможность селективного восстановления лактонной группы в присутствии других группировок показана в ряде работ. Например, согласно [249], эпоксилактон при —78° С в толуольном растворе превращается в эпоксилактол. Эпоксидная группировка, таким образом, не затрагивается. В дилактоне норборнанового типа с помощью ДИБАГ можно провести восстановление только одной группы [250].

Исследовано взаимодействие ТЭА с бутиролактонами. Показано, что в присутствии 4-кратного избытка ТЭА реакция идет преимущественно с образованием продуктов исчерпывающего алкилирования карбонильной группы. Выход гликолей типа CCXI не превышает 10% [251].

CCXI

(R=H, C_2H_5; R'=H, CH_3, C_2H_5, C_6H_{13}).

Иначе идет реакция бутанолидов с алкилалюминийхлоридами. Согласно данным Райнхеккеля с сотр. [252, 253], как $(C_2H_5)_2AlCl$, так и $(CH_3)_2AlCl$ превращают бутанолиды в смесь изомерных непредельных кислот CCXII—CCXIV. Реакция идет в соответствии со схемой:

CCXII CCXIII

CCXIV

Подобным образом реакция идет, если заместители R и R' представляют собой алкильные группировки. Механизм реакции был установлен на основании опытов с дейтерированными соединениями, а также на основе кинетических данных. Так, 4-метил-[$5D_2$]-гексанолид (4,1) (CCXV) реагирует с $(C_2H_5)_2AlCl$, давая непредельную кислоту, в которой сохраняется один атом дейтерия и монодейтероэтан. Эти результаты позволяют предложить следующую схему реакции:

CCXV

Если один из заместителей имеет ароматический характер, то образуются насыщенные кислоты, строение которых зависит от того, используется ли ДМАХ или ДЭАХ. Так, с ДМАХ идет метилирование атома углерода, связанного с лактонным кислородом, в результате чего получаются кисло-

ты, имеющие строение CCXVI. В опытах с ДЭАХ было отмечено как этилирование по карбониевому центру, так и перенос гидрида от β-углеродного атома заместителя в молекуле АОС. Таким образом, образуются два типа кислот — CCXVII и CCXVIII. Как видно, введение ароматического заместителя увеличивает стабилизацию карбкатиона, в результате чего определяющим направлением становится не отщепление протона, а нуклеофильная атака.

ДМАХ
H_2O
CCXVI
ДЭАХ
CCXVII
ДЭАХ
H_2O
$+ C_2H_4$
CCXVIII

Реакция бутенолида CCXIX, а также диэтилфталида с ДЭАХ идет довольно гладко с образованием в первом случае диеновой кислоты, а во втором — производного стирола.

ДЭАХ
CCXIX
;
ДЭАХ
CCVII

В табл. 29 представлены результаты опытов по синтезу кислот. Реакция ДЭАХ с бутанолидами приводит к получению только насыщенных кислот. Как видно, ДЭАХ, являющийся более сильной кислотой Льюиса, способствует реакции гидридного переноса от β-углеродного атома заме-

Таблица 29

Синтез кислот из бутанолидов [253]

АОС	Бутанолид R	Бутанолид R′	Бутанолид R″	Общий выход кислот, %	Выход кислот, % CCXII	CCXIII	CCXIV	CCXVI	CCXVII	CCXVIII
ДЭАХ	H	CH_3	—	85	1	20	64	—	—	—
	CH_3	CH_3	—	90	0	80	10	—	—	—
	H	C_5H_{11}	—	82	13	17	55	—	—	—
	CH_3	C_5H_{11}	—	90	58	18	14	—	—	—
ДМАХ	H	CH_3	—	99	0	33	62	—	—	—
	H	C_5H_{11}	—	98	14	19	62	—	—	—
ДЭАХ	—	—	CH_3	100	—	—	—	—	30	70
	—	—	C_2H_5	95	—	—	—	—	13	87
	—	—	C_6H_5	100	—	—	—	—	15	85
ДМАХ	—	—	CH_3	75	—	—	—	75	—	—
	—	—	C_2H_5	53	—	—	—	53	—	—
	—	—	C_6H_5	80	—	—	—	80	—	—

стителя АОС к месту дислокации положительного заряда. МАДХ дает кислоты, метилированные по лактонному углероду [254, 255].

$$\text{RR}'\text{-бутанолид} \xrightarrow{C_2H_5AlCl_2} RR'CH\text{–}CH_2CH_2\text{–}CO_2H$$
$$\text{RR}'\text{-бутанолид} \xrightarrow{CH_3AlCl_2} RR'C(CH_3)\text{–}CH_2CH_2\text{–}CO_2H$$

Согласно патентным данным [256], карбоновые кислоты получены также при действии ДЭАХ на пропиолактоны.

Азот- и серусодержащие АОС были использованы для синтеза из лактонов оксиамидов, окситиоэфиров и других производных [257]. Обработка кумарина *бис*-(диэтилалюминий)сульфидом дает тиокумарин [258].

$$X(CO)O \xrightarrow{(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2} (C_2H_5)_2AlO\text{—}X\text{—}CON(C_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} HO\text{—}X\text{—}CON(C_2H_5)_2,$$

$$X(CO)O \xrightarrow{(C_2H_5)_2AlSC_2H_5} C_2H_5S\text{—}X\text{—}CO_2Al(C_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} C_2H_5S\text{—}X\text{—}CO_2H$$
$$ \longrightarrow (C_2H_5)_2AlO\text{—}X\text{—}COSC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} HO\text{—}X\text{—}COSC_2H_5$$

$$\text{кумарин} \xrightarrow{(R_2Al)_2S} \text{тиокумарин}$$

РЕАКЦИИ С АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

Циклические ангидриды кислот интенсивно взаимодействуют с АОС, образуя главным образом кетокислоты. Обычно для этих целей используют алкилалюминийгалогениды, реакцию проводят при интенсивном охлаждении, в качестве растворителя применяют дихлорэтан. Выходы кетокислот обычно составляют 50—60%.

Так, при взаимодействии янтарного или глутарового ангидрида с различными алкилалюминийдихлоридами образуются соответствующие кетокислоты [255—259].

$$\text{(янтарный ангидрид)} \xrightarrow{RAlCl_2} HOOC{-}(CH_2)_2{-}C(=O)R; \quad \text{(глутаровый ангидрид)} \xrightarrow{RAlCl_2} HOOC(CH_2)_3C(=O)R$$

($R=C_2H_5$, C_6H_{13}, C_8H_{17}, $C_{12}H_{25}$) ($R=C_2H_5$, C_6H_{13}, $C_{10}H_{21}$)

$$\text{(янтарный ангидрид)} \xrightarrow[(C_2H_5)_3Al]{(C_2H_5)_2AlCl} \text{лактон с } C(H)(C_2H_5) + \text{лактон с } C(C_2H_5)_2$$

Если же используются диалкилалюминийхлориды, в частности ДЭАХ или ТЭА, то реакция останавливается на стадии образования алкилированных лактонов [260].

Практически аналогично взаимодействуют с АОС ароматические и ненасыщенные циклические ангидриды. Например, реакция фталевого ангидрида с ЭАДХ или ЭАСХ при 40° С приводит после гидролиза с выходом 95% к *о*-пропионилбензойной кислоте [255, 257]. В то же время реакция фталевого ангидрида с ТЭА приводит к образованию только фталида (выход 46%) [261]. В связи с этим интересно заметить, что фенилмагнийбромид взаимодействует с фталевым ангидридом с образованием кетокислоты. ТЭА совершенно не восстанавливает 4-метилфталевый ангидрид, а реакция с 1,4-диметилфталевым ангидридом дает при 40° С с хорошим выходом 3,6-диметил-2α-оксипропилбензойную кислоту.

$$o\text{-}C_6H_5CO{-}C_6H_4{-}COOH \xleftarrow{C_6H_5MgBr} \text{(фталевый ангидрид)} \xrightarrow{ТЭА} \text{(фталид, } CH_2\text{)}$$

$$\text{(3,6-диметилфталевый ангидрид)} \xrightarrow{ТЭА,\ 40^\circ C} \text{3,6-диметил-2-}[CH(OH)C_2H_5]C_6H_2COOH$$

Малеиновый ангидрид с алкилалюминийдихлоридами дает β-ацилакриловые кислоты. В случае проведения реакции при —30° С с двухмольным количеством ЭАДХ выход кетокислоты ~50%. Использование гексил- или октилалюминийдихлоридов приводит к резкому снижению выходов кетокислот (~20%). ЭАСХ при +42° восстанавливает малеиновый ангидрид до лактонов [260]. Однако макроциклические ангидриды не восстанавливаются алкилгалогенидами с такой селективностью. Так, декандионовый ангидрид при взаимодействии с ЭАСХ дает 37% 10-кетодекановой кислоты, 24% тетрадекан-3,12-диона и 20% декандионовой кислоты [262].

$R_3Al_2Cl_3$, 42°C; $RAlCl_2$, -30°C → $RCOCH{=}CHCOOH$

($R = C_2H_5$, C_6H_{13}, C_8H_{17}).

$Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ → COOH 37%; 24%

Если в реакцию с ангиридами вводить АОС, содержащие ароматический заместитель, то реакция осложняется ацилированием ядра. Так, в работе [263] показано, что фенилэтилалюминийдихлорид, полученный в виде смеси 1- и 2-фенилэтилпроизводных в соотношении 35 : 65 при обработке $AlCl_3$ трифенилэтилалюминия (из стирола), реагирует с янтарным и фталевым ангидридами согласно следующей схеме:

CH_3, $AlCl_2$ → CH_3, CH—$CORCO_2H$, $CORCO_2H$ + C_2H_5, $CORCO_2H$

($R = —CH_2—CH_2—$;)

Интенсивно реагирует с алюминийтриалкилами уксусный ангидрид, образуя кетен. Выходы последнего с ТЭА и ТИБА составляют соответственно 21 и 43%. Использование комплексов АОС с аминами, например $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 \cdot N(n\text{-}C_4H_9)_3$, позволяет увеличить выход кетена до 80%. Метод рекомендован для лабораторного синтеза [264].

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ O\langle \\ C{=}O \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{AlR_3} \left[\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ O\langle \quad \rangle al \\ C{-}O \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \right] \longrightarrow CH_2{=}C{=}O + R_2AlOCCH_3 \ (\overset{\|}{O})$$

Реакция диметиламида диэтилалюминия с янтарным или фталевым ангидридами позволяет, в зависимости от количества АОС, направлять процесс в сторону образования моно- или диамида [255].

$$\text{янтарный ангидрид} + R_2Al{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_2)_2(COOAlR_2)(CON(CH_3)_2) \xrightarrow{H_2O} (CH_2)_2(COOH)(CON(CH_3)_2)$$

$$(CH_2)_2(COOAlR_2)(CON(CH_3)_2) \xrightarrow{R_2AlN(CH_3)_2} (CH_3)_2N{-}C(OAlR_2)_2{-}CH_2CH_2{-}C(=O){-}N(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2{-}N{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}N(CH_3)_2 \quad (R{=}C_2H_5).$$

РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ И ХЛОРЛАКТОНАМИ

Из всех типов АОС наибольшей селективностью в реакции с хлорангидридами кислот отличаются алкилалюминийдихлориды и диалкилалюминийхлориды. Реакция проходит в соответствии с приводимой ниже схемой, давая кетоны [255].

$$RCOCl + R'_nAlCl_{3-n} \longrightarrow [R{-}CO]^+ [R'_nAlCl_{4-n}] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\rangle C{=}O \cdots AlR'_{n-1}Cl_{4-n} \xrightarrow{H_2O} R{-}CO{-}R'$$

Лучшими растворителями являются хлористый метилен, сероуглерод. Реакция требует избытка АОС и идет при комнатной или пониженной температурах. Выходы монокетонов, полученных из хлорангидридов насыщенных алифатических и ароматических ацилхлоридов, как правило, высоки. Замена хлорангидридов на иодангидриды в ряде случаев может привести к снижению выходов. Совершенно нормально реагируют дихлорангидриды дикарбоновых кислот, начиная с глутаровой. Выходы соответствующих дикетонов весьма высоки.

$$(CH_2)_n\langle\begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} \xrightarrow{RAlCl_2} (CH_2)_n\langle\begin{matrix} CO{-}R \\ CO{-}R \end{matrix} \qquad (n = 3{-}10).$$

Исключение составляют дихлорангидриды янтарной и фталевой кислот,

Таблица 30

Синтез кетокислот из дихлорангидридов янтарной и фталевой кислот и АОС [265]

Дихлорангидрид	АОС	Кетокислота	Выход, %
Дихлорангидрид янтарной кислоты	$(C_2H_5)_3Al$	4-Кетогексановая	61
	$C_2H_5AlCl_2$	»	87
	$(C_6H_{13})_3Al$	4-Кетодекановая	69
	$C_6H_{13}AlCl_2$	»	80
	$(C_8H_{17})_3Al$	4-Кетододекановая	81
	$(C_{12}H_{25})_3Al$	4-Кетогексадекановая	40
Дихлорангидрид фталевой кислоты	$C_2H_5AlCl_2$	*о*-Пропионилбензойная	74
	$C_6H_{13}AlCl_2$	*о*-Гептаноилбензойная	61
	$C_8H_{17}AlCl_2$	*о*-Нонаноилбензойная	62
	$C_{10}H_{21}AlCl_2$	*о*-Ундеканоилбензойная	60

которые реагируют не только с алкилалюминийхлоридами, но и с триалкилаланами, давая кетокислоты (табл. 30).

$$\text{ClOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COCl} \xrightarrow{AlR_3} \left[\text{ClOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{C}O \rightleftarrows \text{(циклический ион: }\overset{+}{C}(Cl)\text{-O-CO)} \right]^{-} AlR_3Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{(цикл: C(R)(Cl)-O-CO}\cdots AlR_2Cl) \xrightarrow{H_2O} R\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2H$$

$$C_6H_4(COCl)_2 \xrightarrow{AlR_3} \text{(цикл: C(R)(Cl)-O-CO}\cdots AlR_2Cl) \xrightarrow{H_2O} C_6H_4(COR)(CO_2H)$$

Некоторые аномалии были отмечены для дихлорангидридов малоновой и замещенных малоновых кислот. Согласно данным Рейнхеккеля с сотр. [266], при взаимодействии указанных соединений с этилалюминийхлоридами были получены смеси ожидаемых 1,3-дикетонов и аномальных кетоспиртов. Последние являются продуктами частичного восстановления одной хлоркарбонильной группы.

$$RR'C(COCl)_2 + (C_2H_5)_nAlCl_{3-n} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RR'C(COC_2H_5)_2 + C_2H_5\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}C(R)(R')\text{—}CH_2OH$$

($R, R' = H, H$; H, C_2H_5; CH_3, CH_3; C_2H_5, C_2H_5).

Дикетоны могут быть получены из хлорангидридов кетокислот, что было продемонстрировано на примерах соединений алифатического ряда [255].

$$R{-}CO{-}(CH_2)_n{-}COCl \xrightarrow{R'AlCl_2} RCO{-}(CH_2)_nCOR'$$

Следует отметить, что выходы в этих реакциях были весьма умеренные. Очень хорошие выходы кетоэфиров получены при действии алкилалюминийдихлоридов на монохлорангидриды полуэфиров дикарбоновых кислот [255]

$$RO_2C{-}(CH_2)_n{-}COCl \longrightarrow RO_2C{-}(CH_2)_n{-}COR'.$$

Достаточно гладко реагируют ненасыщенные хлорангидриды. Так, циннамилхлорид дает с этилтрихлоралюминатом натрия этилциннамилкетон, а хлорангидрид монометилфумарата под действием ЭАДХ превращается в метиловый эфир 4-кето-2-гексеновой кислоты.

$$C_6H_5CH{=}CH{-}COCl \xrightarrow{NaAlC_2H_5Cl_3} C_6H_5{-}CH{=}CH{-}COC_2H_5$$

$$CH_3O_2CCH{=}CH{-}COCl \xrightarrow{C_2H_5AlCl_2} CH_3O_2CCH{=}CH{-}COC_2H_5$$

Если в качестве растворителя использовать ароматические углеводороды, то наряду с реакцией АОС будет идти конкурентное ацилирование ароматического соединения. Например, хлористый бензоил реагирует с $(CH_3)_2AlCl$ в растворе *п*-ксилола, давая ацетофенон и диметилбензофенон с выходами соответственно 59 и 19% [267]. Как видно из табл. 31, реакция ацилирования ароматического растворителя в ряде случаев может стать преобладающей.

$$C_6H_5COCl + (CH_3)_2AlCl + p\text{-}CH_3C_6H_4CH_3 \longrightarrow C_6H_5COCH_3 + C_6H_5CO{-}C_6H_3(CH_3)_2$$

Таблица 31

Взаимодействие бензоилхлоридов ($X{-}C_6H_4COCl$) с АОС в растворе *п*-ксилола

Заместитель X	АОС	Продукт реакции, %		Литература	Заместитель X	АОС	Продукт реакции, %		Литература
		ацето- или пропиофенон	диметилбензофенон				ацето- или пропиофенон	диметилбензофенон	
H	$(CH_3)_2AlCl$	59	19	[267]	*p*-Cl	CH_3AlCl_2	83	5	[269]
H	$NaAlC_2H_5Cl_3$	63	21	[268]	*o*-Cl	$NaAlC_2H_5Cl_3$	41	31	[268]
H	$(C_2H_5)_2AlCl$	86	—	[267]	*p*-F	$NaAlC_2H_5Cl_3$	43	36	[268]
p-CH_3	CH_3AlCl_3	95	—	[269]	*p*-CN	$C_2H_5AlCl_2$	—	76	[270]
p-CH_3	$C_2H_5AlCl_2$	86	—	[270]	*p*-CN	$NaAlC_2H_5Cl_3$	28	60	[268]
p-OCH_3	$NaAlC_2H_5Cl_3$	82	—	[268]					

Исход реакции хлорангидридов ω-фенилалкановых кислот зависит от длины цепи. Так, хлорангидриды гидрокоричной, 5-фенилпентановой и 6-фенилгексановой кислот реагируют с ЭАСХ, давая с почти количественными выходами соответствующие кетоны. Хлорангидрид фенилмасляной кислоты наряду с линейным кетоном образует 1-тетралон. Соотношение между этими соединениями изменяется в пользу тетралона при понижении температуры: при температуре от 20° до —70° С выходы тетралона равны соответственно 35 и 70% [271].

$C_6H_5(CH_2)_n-COCl \longrightarrow C_6H_5(CH_2)_n-COC_2H_5$

$\longrightarrow C_6H_5(CH_2)_3COC_2H_5 +$ 1-тетралон

Касаясь строения АОС, участвующих в реакции с хлорангидридами, необходимо указать, что можно применять все виды галогенидов (моно-, ди-сесквн), а также АОС, получаемые из триалкилаланов путем добавления $AlCl_3$. Последний метод особенно удобен при работе с высшими алюминийтриалкилатами. Именно этот метод был применен для введения в реакцию высших АОС с насыщенными радикалами. Нет никакого сомнения, что в реакции с хлорангидридами таким образом могут быть вовлечены АОС сложного строения, описанные в предыдущих главах. Довольно сложно протекает реакция фенилэтилалюминийдихлорида с хлорангидридами. Как показано в [263], реакция с ацетилхлоридом приводит к образованию 4-этилацетофенона, 1-фенил-3-бутанола и 2-фенил-3-бутанона. Интересно отметить, что выход последнего возрастает по мере повышения температуры,— факт, указывающий на протекание изомеризации 2-фенилэтильного в 1-фенилэтильное производное. Была предложена следующая схема реакции, из которой видно, что в заметной степени идет диацилирование.

$C_6H_5C(C)-AlCl_2 + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5C(C)-\bar{A}lCl_3R\overset{+}{C}O \longrightarrow CH_3COC_6H_4C(C)-AlCl_3$

$\xrightarrow{H^+} CH_3COC_6H_4C_2H_5 + AlCl_3$

$\xrightarrow{CH_3CO^+} CH_3COC_6H_4C(C)-COCH_3$

$\longrightarrow C_6H_5C(C)-COCH_3$

Кроме того, в заметном количестве был получен бензальацетон, механизм образования которого неясен. При взаимодействии фенилэтилалюминийдихлорида с хлорангидридами масляной, валериановой, капроновой, каприловой и бензойной кислот были получены смеси соединений, состоящие из этилбензола, 1-фенил-3-алканона и 2-(4-ацилфенил)-3-алканона.

$(R=C_3H_7,\ C_4H_9,\ C_5H_{11},\ C_7H_{15}\ C_6H_5)$.

Реакция фенилэтилалюминийдихлорида с сукцинил- и фталоилдихлоридами позволяет получить два типа веществ, являющихся продуктами ацилирования в ядро. Образуются те же продукты, что и при взаимодействии ангидридов этих кислот с фенилэтилалюминийдихлоридом. Структуры моно- и дикарбоновых кислот приведены выше [263].

Согласно данным [51, 272], в реакцию с хлорангидридами вступают аллил- и пропаргилалюминийсесквибромиды, а также ацетиленовые ат-комплексы.

$$R_3Al_2Br_3 + CH_3COCl \longrightarrow RCOCH_3,$$

$$NaAl(C{\equiv}CR)_4 + CH_3COCl \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}COCH_3 \quad (R{=}CH_2{=}CHCH_2,\ CH{\equiv}C{-}CH_2).$$

Особое место занимает этилхлорформиат, реагирующий с пропаргилалюминийсесквибромидом с образованием трипропаргилкарбинола [236].

$$ClCO_2C_2H_5 \longrightarrow HOC(CH_2C{\equiv}CH)_3.$$

Интересный случай представляет описанное в [240] взаимодействие хлорангидридов α,β-ненасыщенных стероидных кислот с $(C_2H_5)_2AlCN$. Реакция начинается с введения этильной группы с последующим гидроцианированием полученного α,β-ненасыщенного кетона. В табл. 32 приводятся данные по синтезу кетонов из хлорангидридов различного строения.

$(R=C_2H_5)$.

Таблица 32

Синтез кетонов и кетокислот из хлорангидридов (R—COCl) и алкилалюминийхлоридов

АОС	R	Полученный кетон	Выход, %	Литература
ДЭАХ	CH_3	2-Бутанон	75	[273]
	CH_3	*п*-Метилацетофенон	75	[274]
$C_6H_{13}AlCl_2$ *1	*n*-C_3H_7	4-Деканон	80	[273]
	i-C_3H_7	2-Метил-3-нонанон	76	[273]
МАДХ	*n*-C_3H_7	2-Пентанон	70	[275]
ЭАСХ	*n*-C_3H_7	3-Гексанон	81	[276]
$C_8H_{17}AlCl_2$ *1	CH_3	2-Деканон	70	[273]
$C_{10}H_{21}AlCl_2$ *1	CH_3	2-Додеканон	46	[273]
$C_{12}H_{25}AlCl_2$ *1	CH_3	2-Тетрадеканон	74	[273]
ЭАСХ	*n*-C_5H_{11}	3-Октанон	87	[276]
ЭАДХ	*n*-C_7H_{15}	3-Деканон	92	[273]
ЭАСХ	*n*-C_9H_{19}	3-Додеканон	74	[276]
	n-$C_{11}H_{23}$	3-Тетрадеканон	84	[276]
	n-$C_{13}H_{27}$	3-Гексадеканон	83	[276]
	n-$C_{15}H_{31}$	3-Октадеканон	86	[276]
	n-$C_{17}H_{35}$	3-Эйкозанон	86	[276]
	C_2H_5CHBr	4-Бром-3-гексанон	60	[277]
	$CH_3CHCl(CH_2)_3$	6-Хлор-3-октанон	83	[277]
	$C_{10}H_{21}CHOCH_3$	4-Метокси-3-тетрадеканон	50	[277]
	$C_{10}H_{21}CH(OCOCH_3)$	4-Ацетокси-3-тетрадеканон	40	[277]
	$CH_3CH{=}CCl(CH_2)_2$	6-Хлор-3-октенон	74	[255]
МАДХ	C_6H_5	Ацетофенон	81	[275]
ЭАДХ	C_6H_5	Пропиофенон	89	[275]
ЭАСХ	C_6H_5	»	80	[278]
$(C_6H_5)_2AlCl$	C_6H_5	Бензофенон	67	[274]
ЭАСХ	*о*-$CH_3O_2CC_6H_4$	*о*-Карбметоксипропиофенон	84	[279]
МАДХ	9-Фенантрил	9-Ацетилфенантрен	78	[275]
ЭАДХ	9-Фенантрил	9-Пропионилфенантрен	86	[275]
$AlC_2H_5Cl_3$	$C_6H_5CH{=}CH$	Этилциннамилкетон	80	[268]
ЭАСХ	$C_6H_5CH_2$	1-Фенил-2-бутанол	82	[276]
	$C_6H_5(CH_2)_2$	5-Фенил-3-пентанон	98	[271]
	$C_6H_5(CH_2)_4$	7-Фенил-3-гептанон	93	[271]
	$C_6H_5(CH_2)_5$	8-Фенил-3-октанон	94	[271]
ЭАДХ	$CH_3CO(CH_2)_2$	2,5-Гептандион	59	[255]

Таблица 32 (окончание)

АОС	R	Полученный кетон	Выход, %	Литература
$C_6H_{13}AlCl_2$ *1	$CH_3CO(CH_2)_2$	2,5-Ундекандион	23	[255]
$C_{10}H_{21}AlCl_2$ *1	$C_2H_5CO(CH_2)_4$	3,8-Октадекандион	23	[255]
$C_6H_{13}AlCl_2$ *1	$CH_3CO(CH_2)_9$	3,12-Октадекандион	19	[255]
ЭАДХ	*транс*-$CH_3O_2CCH{=}CH$	МЭ *2 4-кето-2-гексеновой кислоты	96	[277]
МАДХ	$CH_3O_2C(CH_2)_2$	МЭ 4-кетопентановой кислоты	36	[275]
ЭАСХ	$CH_3{-}O_2C(CH_2)_2$	МЭ 4-кетогептановой кислоты	75	[280]
	$CH_3O_2C(CH_2)_3$	МЭ 5-кетогептановой кислоты	85	[280]
ЭАДХ	$CH_3O_2C(CH_2)_4$	МЭ 8-кетодекановой кислоты	88	[255]
ЭАДХ	$CH_3O_2C(CH_2)_6$	МЭ 8-кетодекановой кислоты	88	[255]
ЭАСХ	$CH_3O_2C(CH_2)_8$	МЭ 10-кетододекановой кислоты	92	[275]
$C_6H_{12}AlCl_2$ *1	$CH_3O_2C(CH_2)_4$	МЭ 6-кетододекановой кислоты	86	[255]
$C_4H_0AlCl_2$ *1	$CH_3O_2C(CH_2)_6$	МЭ 8-кетододекановой кислоты	93	[255]
$C_8H_{17}HCl_2$ *1	$CH_3O_2C(CH_2)_7$	МЭ 9-кетогептадекановой кислоты	93	[255]
МАДХ	$ClCO(CH_2)_nCOCl$ $n=4$	2,7-Октандион	35	[275]
ЭАСХ	$n=3$	3,7-Нонандион	86	[280]
	$n=4$	3,8-Декандион	71	[280]
	$n=5$	3,9-Ундекандион	95	[280]
	$n=6$	3,10-Додекандион	85	[280]
	$n=10$	3,14-Гексадекандион	88	[280]
$C_4H_9AlCl_2$ *1	$n=3$	5,9-Тридекандион	70	[255]
$C_6H_{13}AlCl_2$ *1	$n=3$	7,11-Гептадекандион	68	[255]
	$n=4$	7,12-Октадекандион	72	[255]
$C_4H_9AlCl_2$ *1	$n=8$	5,14-Октадекандион	72	[255]

*1 АОС получены смешением двух молей $AlCl_3$ с одним молем AlR_3.
*2 МЭ — метиловый эфир.

Как известно, атом хлора в хлорлактонах обладает высокой подвижностью. Это свойство проявляется также в реакциях с АОС. Например, хлорбутанолиды реагируют с ТЭА в двух направлениях, давая моно- и диалкилбутанолиды [255].

$$\text{хлорбутанолид (Cl, R)} \xrightarrow[-C_2H_4]{\text{ТЭА}} \text{Cl}\!\!>\!Al\!:\!O\!=\!\text{бутанолид (H, R)} \xrightarrow{H_2O} \text{бутанолид (H, R)}$$

$$\text{хлорбутанолид (Cl, R)} \xrightarrow{\text{ТЭА}} \text{Cl}\!\!>\!Al\!:\!O\!=\!\text{бутанолид }(C_2H_5, R) \xrightarrow{H_2O} \text{бутанолид }(C_2H_5, R)$$

$(R = CH_3,\ C_2H_5)$.

Реакция с ЭАДХ протекает иначе с образованием 4-хлор-4-гексеновой кислоты. Этилхлорфталид под действием ЭАДХ превращается в этилиденфталид, гидролизующийся в *о*-пропионилбензойную кислоту.

$$\text{бутанолид }(Cl, C_2H_5) \xrightarrow[-C_2H_4]{\text{ЭАДХ}} CH_3{-}CH{=}C(Cl){-}(CH_2)_2{-}C(=O\cdot AlCl_2C_2H_5){-}OAlCl_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CH{=}C(Cl){-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H$$

$$\text{этилхлорфталид }(Cl, C_2H_5) \xrightarrow{\text{ЭДАХ}} \text{этилиденфталид} \xrightarrow{H_2O} o\text{-}C_2H_5CO{-}C_6H_4{-}CO_2H$$

РЕАКЦИИ С АМИДАМИ, ЛАКТАМАМИ И ИМИДАМИ

Реакции амидов с триалкилаланами изучены недостаточно. Известно, что монозамещенные амиды дают с триалкилаланами комплексы. Например, бензанилид реагирует с ТМА с образованием димерного соединения [281], структура которого была установлена рентгенографически [282]. После гидролиза комплекса возвращается неизмененный бензанилид.

$$C_6H_5CONHC_6H_5 \underset{H_2O}{\overset{\text{ТМА}}{\rightleftarrows}} [H_5C_6{-}N{\cdots}C(C_6H_5){\cdots}O{-}Al(CH_3)_2]_2$$

Взаимодействие амидов с ДИБАГ обстоятельно изучено Захаркиным с сотр. [283, 284], показавшими возможность проведения частичного и полного

восстановления. Частичное восстановление приводит к получению альдегидов, продуктами полного восстановления являются амины

$$RCONR'_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} R\text{—}\underset{\diagdown Oal}{CH}\text{—}NR'_2 \xrightarrow{H_2O} R\text{—}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

$$\downarrow \text{ДИБАГ}$$

$$R\text{—}CH_2NR'_2 + [(i\text{-}C_4H_9)_2Al]_2O$$

Выходы альдегидов и аминов зависят от количества восстановителя. Оптимальное отношение амида к ДИБАГ при получении альдегида равняется 1 : 1,5. Повышение количества восстановителя приводит к повышению выхода амина. При получении аминов реакцию обычно проводят при комнатной температуре, альдегиды лучше получать при 0° С. В качестве растворителя используются эфиры или алифатические углеводороды.

Таблица 33

Восстановление амидов ДИБАГ в альдегиды (эфир, 0° С, амид : ДИБАГ = 1 : 1,5) [283, 284]

Кислота	Амидопроизводные			
	амид		анилид	
Масляная	—		Этил-	(56)
Изовалериановая	Диметил-	(25)	Этил-	(52)
Энантовая	Диметил-	(30)	Этил-	(50)
Каприловая	Диметил-	(26)	Метил- Этил-	(56) (52)
Бензойная	Димети- Этил-	(44) (48)	Метил- Этил-	(67) (70)
Никотиновая	Диэтил-	(44)	—	
Азелаиновая	—		Метил-	(53)
Фталевая	—		Метил-	(60)
Олеиновая	—		Этил-	(58)
о-Бромбензойная	—		Этил-	(30)
Анисовая	—		Этил-	(60)
Фенилуксусная	—		Метил-	(59)

Примечание. В скобках указан выход альдегида (в процентах).

В табл. 33 приводятся результаты опытов по восстановлению амидов в альдегиды, из которых видно, что дизамещенные амиды алифатических кислот дают невысокие выходы альдегидов. Гораздо лучше выходы при восстановлении монозамещенных амидов и алкиланилидов.

Как следует из табл. 34, для получения аминов необходимо прибегать к соотношениям амид : ДИБАГ = 1 : (2,2—4).

Таблица 34

Восстановление амидов ДИБАГ в амины [283, 285]

Амид	Амин	Амид : ДИБАГ	Выход, %
Диэтилбензамид	Диэтилбензиламид	1 : 2,2	75
	»	1 : 3	91
Диметилбензамид	Диметилбензиламин	1 : 3	93
Диметилизовалерамид	Диметилизопентиламин	1 : 2,5	80
	»	1 : 3	95
Диметилэнантамид	Диметилгептиламин	1 : 3	91
Диметилкаприламид	Диметилоктиламин	1 : 3	93
Изоборнилбензамид	Изоборнилбензиламин	1 : 4	95
Капролактам	Гексаметиленимин	1 : 4	95

О восстановлении капролактама в гексаметиленимин с помощью ДИБАГ и ДЭАГ сообщается в работах [37, 283]. Несколько интересных примеров восстановления лактамов описано в ряде работ. Так, лактам CCXX под действием ДИБАГ претерпевает гидрогенолиз карбонильной группы [286]. Восстановление лактама CCXXI идет с дегидратацией промежуточного образовавшегося оксипроизводного [287]. Очень интересен полный синтез алкалоида спартеина (CCXXII) из дилактама CCXXIII [288]. Не исключено, что реакция идет через стадию образования енамина CCXXIV, который далее реагирует с ДИБАГ последовательно по схемам гидро- и карбалюминирования (см. стр. 254).

ДИБАГ

CCXX

CCXXI

($R=C_6H_5CH_2$).

Данные о восстановлении с помощью ДИБАГ лактамов сложного строения, относящихся к алкалоидам, можно найти в работах [289, 290].

Реакции АОС с имидами исследованы очень мало. В литературе имеются отрывочные сведения о возможности применения ДИБАГ для селективного восстановления имидов. Например, Винтерфельдт [98] осуществил

следующее превращение:

РЕАКЦИИ С НИТРИЛАМИ

Первой стадией взаимодействия АОС с нитрилами является комплексообразование. Комплексы устойчивы при комнатной температуре. Нагревание выше 80° С приводит к взаимодействию молекул. Реакции нитрилов с триалкилатами алюминия, протекающие с участием только нитрильной группы, сводятся к образованию алюминиевых производных альд- или кетиминов. Если АОС имеет радикал, не способный к отщеплению водорода, то образование кетиминов будет единственным направлением. Именно так идут реакции нитрилов с ТМА и ТФА.

$$RCN + R'_3Al \longrightarrow RCNAlR'_3 \longrightarrow R{-}\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}{=}N{-}AlR'_2 \xrightarrow{H_2O} R{-}CO{-}R' \quad (R'{=}CH_3,\ C_6H_5).$$

Для триалкилатов алюминия иного строения обе реакции идут параллельно. Например, нитрилы с ТЭА дают альд- и кетимины, правда, выходы первых обычно очень невысоки.

$$2RCN(C_2H_5)_3Al \xrightarrow[-C_2H_4]{} R{-}\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{C}}{=}N{-}Al(C_2H_5)_2 + R{-}CH{=}N{-}Al(C_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow R{-}CO{-}C_2H_5 + R{-}COH$$

Алюминиевые производные альд- и кетиминов имеют димерное строение [282]. Как видно из данных табл. 35, выходы карбонильных соединений при взаимодействии нитрилов с АОС довольно высокие.

Таблица 35

Взаимодействие нитрилов с АОС

Нитрил	АОС	Продукты реакции	Выход, %	Литература
Бензонитрил	ТМА	Ацетофенон	84	[291]
	ДМАХ	»	71	[292]
	МАДХ	»	40	[292]
	ТЭА	Пропиофенон	77	[293, 294]
	ТФА	Бензофенон	54	[295]
Бензилцианид	ТЭА	Этилбензилкетон	90	[294]
Додеканнитрил	ТЭА	3-Тетрадеканон	89	[294]
1,2-Дицианоэтан	ТЭА	3,6-Октандион	38	[294]

Скорость реакции зависит от строения АОС и нитрилов. Например, ЭАСХ даже при высокой температуре не реагирует с бензонитрилом [294]. Бензилцианид реагирует с ТМА в 10 раз быстрее, чем с ДМАХ [292]. Были осуществлены превращения бензонитрила в ацетофенон, *п*-хлорбензонитрила в *п*-хлорацетофенон, дифенилацетонитрила в 1,1-дифенилпропан-2-он, додецилцианида в тетрадекан-2-он и глутародинитрила в гептан-2,6-дион.

Второе направление реакции, приводящее к альдиминам, весьма типично для взаимодействия нитрилов с ТИБА. Так, реакция между бензонитрилом и ТИБА приводит главным образом к бензальдегиду. Выход фенилизобутилкетона всего 18% [296], однако, если реакции катализировать комплексами никеля, то соотношение бензальдегида и фенилизобутилкетона равное [297]. Интересно отметить, что в жестких условиях при избытке ТИБА бензонитрил с высоким выходом превращается в бензиламин [227].

$$C_6H_5{-}CN \xrightarrow[-C_4H_8]{AlR_3} C_6H_5{-}CH{=}NAlR_2 + C_6H_5{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}{=}NAlR_2$$

$$C_6H_5{-}CN \xrightarrow{AlR_3} C_6H_5CH_2NH_2$$

$$C_6H_5{-}CH{=}NAlR_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CHO \qquad C_6H_5{-}C(R){=}NAlR_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COR \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

Согласно патентным данным [298], производные 1-алюмоциклопентена гладко реагируют с нитрилами, давая производные алюмоазациклопентена, гидролиз которых приводит к алифатическим кетонам. Так, взаимодействие 1-изобутил-3-метилалюмо-3-циклопентена с бензонитрилом протекает в соответствии со следующей схемой:

[Схема: Al–R (циклопентен) ⇄ Al^+–R $\xrightarrow{C_6H_5CN}$ цикл с C–C_6H_5, N, Al–R $\xrightarrow{H_2O}$ NH, C_6H_5 ⟶ O, C_6H_5]

Превращение нитрилов в альдимины и далее в альдегиды было предложено Захаркиным с сотр. [299—301] в качестве удобного препаративного метода. Как реагенты применяются ДИБАГ или $NaAl(i = C_4H_9)_2H_2$. Реакция идет по схеме гидроалюминирования нитрильной группы.

$$R—C\equiv N + R'_2AlH \longrightarrow RCH{=}N—AlR'_2 \xrightarrow{H_2O} R—C\begin{matrix}{=}O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Тот факт, что метод весьма универсален, подтверждается многочисленными примерами его успешного применения к нитрилам различного строения. Так, 3-циантиофен, 3-цианселенофен, 2,3-, 2,4-, 3,4- и 2,5-дициантиофены и дицианселенофены были превращены в соответствующие моно- и диальдегиды с выходами 45—70% [302, 303]. Весьма удовлетворительно идет образование 2,3-, 2,4-, 3,4-диформилфуранов, а также 2-метил-4,5-диформилфурана из соответствующих динитрилов [304, 305]. Правда, выход 3-карбокси-4-формилфурана из 3-карбокси-4-цианфурана составляет всего 18%. С высоким выходом был синтезирован терефталевый диальдегид из *n*-дицианбензола [306]. Восстановление с помощью ДИБАГ было с успехом применено для синтеза альдегида с циклопропановым кольцом [307].

ДИБАГ

Полиеновые нитрилы гладко превращаются в альдегиды [308].

(R = CN, COH).

Весьма важное промежуточное соединение в синтезе тетрациклинов — альдегид CCXXV — был с высоким выходом получен из соответствующего нитрила действием ДИБАГ [309]. Интересный случай гидрогенолиза описан в [310, 311]. Вполне вероятно, что восстановительная активность ДИБАГ может повышаться в связи с наличием в молекуле стероида CCXXVI большого числа эфирных группировок.

CCXXV: R=CN, CHO ; CCXXVI

Превращение нитрильной группы в формильную действием ДИБАГ использовано в некоторых синтезах простаноидов. Так, с высокими выходами были осуществлены следующие превращения [312, 313].

Интересные синтетические возможности были установлены при исследовании превращений N-алюмоиминов — продуктов взаимодействия нитрилов с диалкилалюминийгидридами [314]. Действие металлического калия в присутствии нафталина в растворе ТГФ дает дикалиевое производное, которое после обработки LiBr превращается в литийкалиевую соль. Последняя легко вступает в реакцию с электрофилами, давая амины и азотгетероциклы. Некоторые реакции, приводимые на схеме, позволяют судить о границах применения реагента в синтетической практике

$R{-}CN \rightarrow R{-}CH{=}N{-}Al(C_2H_5)_2 \xrightarrow{2K} R{-}CHK{-}NKAl(C_2H_5)_2$

$\xrightarrow{LiBr} [R{-}CHNAl(C_2H_5)_2]^{2-}\,Li^+K^+$

(R=C_6H_5)

Интересно протекает реакция N-алюминоиминов с метилентрифенилфосфораном, приводящая к имидам. Как видно из схемы, возможности этой реакции весьма разнообразны [315].

$$\begin{matrix} R \\ \quad \\ R' \end{matrix}\!\!>CH-CH=N-Al< + CH_2=P(C_6H_5)_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} R \\ \quad \\ R' \end{matrix}\!\!>C=CH-CH=P(C_6H_5)_3 + H_2NAl<$$

В работе [309] было замечено интересное свойство алюмоальдиминов, получаемых из нитрилов и ТИБА, изменяться при пиролизе с выделением изобутилена. Таким образом, это превращение можно рассматривать как гидроалюминирование связи C=N. Гидролиз полимера дает первичный амин и изобутан.

$$R-CH=NAl(i\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow[-C_4H_8]{} R-CH=NAl(i\text{-}C_4H_9)H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} -N-Al- \\ | \qquad | \\ R-CH_2 \quad C_4H_9 \end{matrix}\right]_n \xrightarrow{H_2O} R-CH_2NH_2 + C_4H_{10}$$

Реакции нитрилов с АОС весьма часто идут с осложнениями. Так, в процессе образования ацетофенона из бензонитрила и метилалюминийхлоридов было отмечено образование продуктов конденсации, идентифицированных как 2,4,6-трифенилпиримидин и 3,5-дифенил-2-пиразолин [316]. Выход суммы этих соединений возрастает по мере повышения температуры реакции, доходя до 70—75% при 170° С. Предлагается следующая схема образования гетероциклических соединений:

$$RCN + (CH_3)_2AlCl \longrightarrow R-\underset{CH_3}{C}=N-Al<\begin{matrix} Cl \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} RCOCH_3$$

$$\downarrow RCN$$

(пиразолин: R–C=N–NH–CH(R)–CH₂ цикл) $\xleftarrow{H_2O}$ (цикл: R–C=N→Al(Cl)(CH₃)←N(H)=C–R, CH₂)

$$\downarrow -CH_4$$

(цикл с Al–Cl, N≡CR координирован, NH) $\xleftarrow{RCN}$ (цикл: R–C=N→Al–Cl, NH–C(R)=CH)

$$\downarrow$$

(интермедиат: R–C=N–C(R)=N→Al–Cl, H–N–Al) → (2,4,6-трифенилпиримидин: R-замещённый пиримидин с 2-R) $+ [H-N=Al-Cl]$

$(R=C_6H_5)$.

Весьма сложна реакция ацетонитрила с МАДХ, протекающая в соответствии со следующей схемой [317]:

$$CH_3CN + CH_3AlCl_2 \xrightarrow[-CH_4]{} CH_3-C(CH_2-CN)=N-AlCl_2 \xrightarrow{CH_3CN} NC-CH_2-C(CH_3)=N\rightarrow AlCl_2 \leftarrow NH=C(CH_3)\ldots + $$

$$+ \; H_2C\langle C(CH_2-CN)=N,\; C(CH_3)=N \rangle AlCl_2 \xrightarrow{H_2O} (NH_2)(CH_3)C=C(CN)-C(=NH)CH_3 + NC-CH=C(NH_2)-CH_2-C(=NH)CH_3$$

Строение продуктов реакции бензилцианида с МАДХ зависит от соотношения реагентов. При соотношении 1 : 1 образуется метилбензилкетон, при соотношениях нитрил : АОС = 2 : 1 и 3 : 1 идут реакции конденсации, приводящие к димерным и тримерным продуктам [318]. Первые представлены цианкетоном CCXXVII, образующимся с выходом более 70%, тримеры имеют строение CCXXVIII и CCXXIX. Их гидролиз приводит к пиримидину CCXXX и соединению CCXXXI.

$$2C_6H_5-CH_2CN \xrightarrow[-CH_4]{МАДХ} C_6H_5-CH_2-C(=N-AlCl_2)-CH(C_6H_5)-CN \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-CH_2-C(=O)-CH(C_6H_5)-CN$$

CCXXVII

$$C_6H_5-CH_2-C(=N-AlCl_2)-CH(C_6H_5)-CN \xrightarrow{C_6H_5CH_2CN} C_6H_5-CH_2-C=N\rightarrow AlCl_2 \leftarrow NH-C(-CH(C_6H_5)-CN)\ldots CH(C_6H_5) + C_6H_5-N(-AlCl_2)=C\ldots$$

CCXXVIII — CCXXIX (пиримидиновый цикл: H, $C_6H_5-CH_2$, $CH_2C_6H_5$, N, N)

$$\xrightarrow{H_2O}$$

4-амино-5-C_6H_5-2,6-ди($CH_2C_6H_5$)пиримидин (CCXXX) + $C_6H_5-CH_2-C(=O)-C(C_6H_5)=C(NH_2)-CH(C_6H_5)-CN$ (CCXXXI)

CCXXX CCXXXI

Разнообразны превращения акрилонитрила. Взаимодействие с ДИБАГ в мягких условиях дает алюминиевое производное акролеинимина-

на, из которого неустойчивый имин может быть получен обработкой ацетилацетоном [319].

$$CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{R_2AlH} CH_2{=}CH{-}CH{=}N{-}AlR_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2CH_2}$$
$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}NH + Al(acac)_2 + RH \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

ТМА образует с акрилонитрилом комплекс, который при нагревании выделяет метан, превращаясь в производное дигидропиримидина CCXXXII. Последнее вступает с ТМА в реакцию карбалюминирования за счет винильных групп и дает гексагидропиримидин CCXXXIII [320].

$$CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{TMA} CH_2{=}CH{-}CN \cdot Al(CH_3)_3 \xrightarrow{-CH_4}$$

CCXXXII → CCXXXIII

Возвращаясь к реакции синтеза кетонов, следует добавить, что недавно показана возможность ее катализа с помощью соединений никеля. Так, добавление ацетилацетоната никеля в количестве 2—3 мол. % позволяет проводить реакцию при 20° С вместо 80—150° С и, кроме того, устраняет потребность в добавлении избытка АОС. Таким образом, при взаимодействии ТМА с бензонитрилом, *п*-хлорбензнитрилом, бензилцианидом, дифенилацетонитрилом, додецилцианидом были получены с высокими выходами соответствующие метилкетоны [321]. Необычная реакция протекает между бензонитрилом и диэтилиодметилалюминием. Образование 4,5-дифенилимидазола представляется следующей схемой, включающей стадию 1,3-диполярного присоединения [322].

$$R_2AlCH_2J + C_6H_5CN \longrightarrow [R_2AlCH_2\overset{+}{N}{\equiv}CC_6H_5]\,J^- \xrightarrow{R_2AlJ} \overset{-}{C}H_2{-}\overset{+}{N}{\equiv}CC_6H_5 \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow \overset{-}{C}H_2N{=}\overset{+}{C}C_6H_5 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2N{=}\overset{-}{C}{-}C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5CN} \text{4,5-дифенилимидазол} \qquad (R = C_2H_5).$$

Триалкилаланы катализируют реакцию присоединения диазометана к бензонитрилу, дающую смесь моно- и дизамещенных 1,2,3-триазолов [323].

$$C_6H_5CN + CH_2N_2 \xrightarrow{AlR_3} \text{4-}C_6H_5\text{-1}H\text{-1,2,3-триазол} + \text{1-}CH_3\text{-4-}C_6H_5\text{-1,2,3-триазол} + \text{1-}CH_3\text{-4-}C_6H_5\text{-1,2,3-триазол (изомер)}$$

Азотсодержащие АОС типа R_2ALNR_2' присоединяются к нитрилам, давая высокоплавкие кристаллические АОС CCXXXIV с выходами 10—75%. Гладко реагируют с нитрилами диалкилтиоалкоксиды алюминия, что позволяет получать АОС CCXXXV [324]. Гидролиз должен привести к амидам или тиоэфирам.

$$RCN + R_2'AlX \longrightarrow R{-}\underset{}{\overset{X}{\overset{|}{C}}}{=}NAlR_2' \xrightarrow{H_2O} R{-}C\begin{matrix}\nearrow X\\ \searrow O\end{matrix}$$

ccxxxiv : $X = NR_2$
ccxxxv : $X = SR$

РЕАКЦИИ С РАЗЛИЧНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ C=N И N=N

Триалкилаланы и диалкилалюминийгидриды реагируют с диазометаном с выделением азота и гомологизацией радикалов при атоме алюминия [325].

$$R_2AlR' \xrightarrow{CH_2N_2} Al\begin{matrix}\diagup (CH_2)_nR\\ -(CH_2)_mR\\ \diagdown (CH_2)_pR\end{matrix} + N_2 \qquad (R' = H, Alk).$$

При взаимодействии диалкилгалогенидов алюминия с диазометаном происходит выделение азота. В числе продуктов реакции обнаружен этилен и немного — циклопропан. Это обстоятельство навело автора статьи [326] на мысль, что при реакции $(C_2H_5)_2AlJ$ с диазометаном образуется неустойчивое соединение, генерирующее карбен, который далее дает этилен и циклопропан. Действительно, диэтилиодметилалюминий устойчив только при температуре ниже — 50° С.

$$R_2AlJ + CH_2N_2 \longrightarrow R_2AlCH_2J \longrightarrow R_2AlJ + [:CH_2] \longrightarrow C_2H_4 + C_3H_6.$$

Если образование этилена через стадию карбена не вызывает особых возражений, то, обсуждая путь возникновения циклопропановых структур, автор приходит к выводу о чисто металлоорганической природе реакции, протекающей через стадию неустойчивого интермедиата [327].

$$>C{=}C< + R_2AlCH_2J \longrightarrow R_2Al{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CH_2J \longrightarrow >\overset{CH_2}{C{-}C}< + R_2AlJ.$$

О синтетических возможностях метода можно судить по осуществленным почти с количественными выходами синтезам норкарана и 1,2-диметилциклопропена из циклогексена, 2-бутина и $(C_2H_5)_2AlCH_2J$. Реакция идет при —50° С. К сожалению, этот изящный метод не получил дальнейшего развития. Дифенилдиазометан реагирует с ТФА, давая дифенилтритилалюминий [328].

$$\text{(cyclohexene)} + R_2AlCH_2J \longrightarrow \text{(norcarane)};\qquad CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \longrightarrow \text{(1,2-dimethylcyclopropene, } H_3C,\ CH_3)$$

$$(C_6H_5)_2CN_2 + Al(C_6H_5)_3 \xrightarrow[-N_2]{} (C_6H_5)_2Al{-}C(C_6H_5)_3$$

Изучены реакции фенилазида с ТЭА, ДЭАХ и ЭАДХ, проходящие с выделением азота. Превращение интермедиата CCXXXVI идет сложно. Как видно из схемы и данных табл. 36, состав продуктов зависит от кислотности АОС.

$$C_6H_5{-}N_3 \to AlR_3 \longrightarrow N_2 + \underset{\text{CCXXXVI}}{[C_6H_5{-}N \longrightarrow AlR_3]} \longrightarrow C_6H_5NHAlR_2,$$

$$C_6H_5NR{-}AlR_2 + o,p\text{-}R{-}C_6H_4NHAlR_2 + o\text{-}R{-}C_4H_4{-}NRAlR_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow C_6H_5NH_2 + C_6H_5NHC_2H_5 + o,p\text{-}C_2H_5{-}C_6H_4NH_2 + o\text{-}C_2H_5NHC_2H_5 \quad (R{=}C_2H_5, Cl)$$

Таблица 36

Реакция фенилазида с АОС [329]

АОС	Продукты реакции, %				
	анилин	N-этиланилин	о-этиланилин	п-этиланилин	N-этил-о-этиланилин
ТЭА	63,5	16,3	9,0	11,2	Следы
ДЭАХ	7,5	90,0	0,7	0,3	1,5
ЭАДХ	23,3	76,7	—	—	—

Согласно [302, 323], изоцианаты и изотиоцианаты реагируют с ТЭА и ЭАСХ с образованием амидов и тиоамидов пропионовой кислоты. Реакция идет очень гладко, выходы в большинстве случаев близки к количественным. Так, фенилизоцианат дает анилид пропионовой, а фенилизотиоцианат превращается в анилидтиопропионовую кислоту.

$$C_6H_5N{=}C{=}X \xrightarrow{\text{ТЭА, ЭАСХ}} C_6H_5\underset{AlR_2}{N}{=}\overset{C_2H_5}{C}{=}X \xrightarrow{H_2O} C_2H_5{-}C\begin{matrix}{=}X\\ {-}NHC_6H_5\end{matrix} \qquad (X = H, S).$$

Взаимодействие азометинов с ДИБАГ сопровождается появлением красной окраски, что, согласно [330—332], связано с комплексообразованием первоначально образующегося алюминийамида с анилом.

$$RCH{=}N{-}R' + alH \longrightarrow RCH_2{-}\underset{R'}{N}{-}al$$

$$R{-}CH_2{-}\underset{R'}{N}{-}al\cdot\underset{R'}{N}{=}CHR \longleftarrow RCH_2{-}\underset{R'}{N}{-}al \longrightarrow RCH_2{-}NHR' \qquad (R, R' = C_6H_5,\ p\text{-}CH_3C_6H_5,\ \alpha\text{-}C_{10}H_7).$$

Весьма гладко протекает гидроалюминирование C=N-связи в молекулах хинолина и изохинолина. В мягких условиях идет присоединение одной молекулы ДИБАГ. Гидролиз дает дигидропроизводные. Продолжительное нагревание хинолина и изохинолина в бензольном растворе позволяет получить тетрагидропроизводные после гидролиза диалюминиевых соединений. Наконец, если хинолин нагревать с ДИБАГ при 130—160° С, то происходит гидрогенолиз с образованием *о*-пропиланилина. Гидрогенолиз изохинолина позволяет получить *о*-этилбензиламин. Фенантридин дает с одним молем ДИБАГ 9,10-дигидрофенантридин. Дигидропроизводные были получены при восстановлении с помощью ДИБАГ пиридина, лепидина, хинальдина и других азотгетероциклов [333].

ДИБАГ реагирует с изонитрилами согласно приводимой ниже схеме [334].

$$R—\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C} + R'_2—AlH \longrightarrow R—N=CHAlR'_2 \quad (R = t\text{-}C_4H_9,\ C_6H_{11},\ C_6H_5CH_2;\ R' = i\text{-}C_4H_9).$$

Интересно протекает реакция аллилалюминийсесквибромида с этиловым эфиром бензальоксима. Как видно из схемы, происходит двухкратное карбалюминирование связи C=N [335].

$$C_6H_5CH=NOC_2H_5 + RAl_{2/3}Br \longrightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H—\underset{\displaystyle al}{\underset{|}{N}}—OC_2H_5 \xrightarrow[—alOC_2H_5]{}$$

$$\longrightarrow RCH=N—C_6H_5 \xrightarrow{RAl_{2/3}Br} R_2CH—\underset{\displaystyle al}{\underset{|}{N}}—C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} R_2CH—NHC_6H_5$$

$(R = CH_2—CH = CH_2)$.

Согласно [336], реакция аллилалюминийсесквибромида с этиловым эфиром этилбензгидроксиловой кислоты позволяет прийти к фенилдиаллилкарбинолу.

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOC_2H_5\end{matrix} + CH_2{=}CH{-}CH_2Al_{2/3}Br \longrightarrow C_6H_5{-}\overset{\displaystyle CH_2CH{=}CH_2}{\underset{\displaystyle CH_2{-}CH{=}CH_2}{C}}{-}OH$$

РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ

Триалкилаты алюминия реагируют с алкилгалогенидами весьма энергично, превращаясь при этом в алкилалюминийсесквигалогениды [337—343]. Строение продуктов реакции зависит от условий. Отмечено протекание нескольких реакций: алкилирование алюминийорганического радикала, замещение галогена на водород и отщепление галогенводорода. Если реакция проводится с субстратами ароматического типа или в ароматических растворителях, то образуются продукты алкилирования в ядро.

$$\left(R{-}\overset{|}{C}H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\right)_3 Al + \;>CH{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}X \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} \longrightarrow R{-}\overset{|}{\underset{}{H}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CH< \\ \longrightarrow\; >CH{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H + R{-}\overset{|}{C}{=}C< \\ \longrightarrow\; >C{=}C< + R{-}\overset{|}{C}H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \\ \xrightarrow[ArH]{}\; >CH{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Ar + R{-}\overset{|}{C}H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \end{array}\right\} + \left(R{-}\overset{|}{C}H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\right)_2 AlX$$

В соответствии с этой схемой при взаимодействии 1-хлороктана с ТЭА были получены декан, октан, 1-октен и ЭАСХ [343]. Как видно из данных табл. 37, особых ограничений со стороны структуры галогенпроизводного нет. В реакцию вступают непредельные галогеналкилы, галогенэфиры и галогенокиси. Например, ТЭА реагирует с аллилхлоридом, *бис*-2-хлорэтиловым эфиром и эпихлоргидрином, давая соответственно 1-пентен, дибутиловый эфир и 1,2-эпоксипентан.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow{ТЭА} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3; \qquad (ClCH_2CH_2)_2O \xrightarrow{ТЭА} (n{-}C_4H_9)_2O$$

$$\underset{O}{CH_2{-}CH}{-}CH_2Cl \xrightarrow{ТЭА} \underset{O}{CH_2{-}CH}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Хлористый винил, не реагирующий с ТЭА, вступает во взаимодействие с ТМА, ДМАХ и МАДХ, давая пропилен [344].

Реакция хлористого пропаргила с триалкилатами алюминия идет с ацетиленалленовой перегруппировкой. Главными продуктами реакции

Таблица 37

Взаимодействие АОС с галогенпроизводными

АОС	Галогенид	Продукты реакции, %	Литература
$(n\text{-}C_4H_9)_3Al$	Хлористый пропаргил	1,2-Гептадиен (59), 1-гептин (2)	[343]
			[343]
ТИБА	То же	5-Метил-1,2-гексадиен (35), 5-метил-1-гексин (12)	[343]
	»	1,2-Пентадиен (50), 1-пентин (22)	[343]
ТЭА	2-Хлорбутан	3-Метилпентан (40)	[343]
	1-Хлороктан	Декан (49), 3-метилнонан (2), октан (23), октен (5)	[343]
	3-Хлор-3-метилгептан	3-Метил-3-этилгептан (21)	[343]
	Хлорфенилметан	Пропилбензол (69), толуол (3)	[343]
	2-Хлор-1-фенилэтан	Бутилбензол (89)	[343]
	Хлортрифенилметан	1,1,1-Трифенилпропан (70), трифенилметан (18)	[343]
	Дихлорфенилметан	3-Фенилпентан (68), пропилбензол (18)	[343]
	Трихлорфенилметан	3-Этил-3-фенилпентан (26), 3-фенилпентан (39), пропилбензол (7)	[343]
	Эпихлоргидрин	1,2-Эпоксипентан (45)	[343]
	α-Метокси-α-хлорметилацетат	α-Метоксиметилбутират (77)	[360]
ДЭАХ	То же	» (77)	[360]
ЭАДХ	»	» (76)	[360]
$(C_6H_{13})_3Al$	»	α-Метоксиметилоктаноат (54)	[360]

являются аллены, выход которых весьма удовлетворителен. Соответствующие им ацетилены получаются обычно в качестве примеси (2—10%) [343].

$$R_3Al + HC{\equiv}C{-}CH_2Cl \longrightarrow R{-}CH{=}C{=}CH_2 + R{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$
$$(R = C_2H_5,\ n\text{-}C_4H_9,\ i\text{-}C_4H_9).$$

Следует отметить перспективность этого метода для синтеза алленов различного строения, вследствие чего он несомненно заслуживает более обстоятельного исследования. Исход реакций непредельных галогенидов с ДИБАГ зависит от структуры субстрата. Так, аллилхлорид, имеющий подвижный атом хлора, восстанавливается в пропилен [345]. Взаимодействие 5-хлор- или 5-бромпентенов с ДИБАГ начинается с гидроалюминирования двойной связи. Далее следует внутримолекулярное алкилирование, приводящее к циклопентану [346—348].

В настоящее время были опубликованы работы, показавшие исключительную перспективность использования реакции алкилирования АОС галогенпроизводными в синтетической практике. Так, согласно [349], диалкилвинилаланы реагируют легко с аллилгалогенидами в присутствии

Таблица 38

Синтез диенов и арилолефинов из ацетиленов, АОС и винилгалогенидов, катализированный комплексами металлов Ni, Pd и Cu [349, 350, 352]

Исходный ацетилен	Галогенид	Основной продукт реакции	Катализатор	Общий выход, %	Стереоселективность реакции, %
1-Гептин	$C_4H_9(H)C{=}C(H)J$	$C_5H_{11}(H)C{=}C(H){-}C(H){=}C(H)C_4H_9$	PdL_n / NiL_4	74 / 74	99 / 95
	$H(C_9H_4)C{=}C(H)J$	$C_5H_{11}(H)C{=}C(H){-}C(H){=}C(C_4H_9)H$	PdL_n / NiL_4	55 / 55	99 / 90
1-Гексин	$(CH_3)_3C(H)C{=}C(H)J$	$C_4H_9(H)C{=}C(H){-}C(H){=}C(H)C(CH_3)_3$	PdL_n / NiL_n	82 / 48	99 / —
3,3-Диметил-1-бутин	$C_4H_9(H)C{=}C(H)J$	$(CH_3)_3C(H)C{=}C(H){-}C(H){=}C(H)C_4H_9$	NiL_n	15	93
1-Октин	$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$	$C_6H_{13}(H)C{=}C(H){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	CuCl	70	100
1-Гексин	циклогексенил–Br	H(циклогексенил)$C{=}C(C_4H_9)H$	CuJ	67	100
Циклогексилацетилен	$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$	H(циклогексил)$C{=}C(CH_2{-}CH{=}CH_2)H$	CuCl	66	100
3,3-Диметил-1-бутин	$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$	$(CH_3)_3C(H)C{=}C(H){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	CuCl	7	100
4-Октин	$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$	$C_3H_7(H)C{=}C(C_3H_7)CH_2{-}CH{=}CH_2$	CuCl		100

Таблица 38 (окончание)

Исходный ацетилен	Галогенид	Основной продукт реакции	Катализатор	Общий выход, %	Стереоселективность реакции, %
1-Гексин	C_6H_5J	(E)-6-Фенил-5-гексен	NiL_4	89	99
	p-$CH_3C_6H_4Br$	(E)-6-*n*-Толил-5-гексен	NiL_4	84	>99
	p-CNC_6H_4Br	(E)-6-*n*-Цианфенил-5-гексен	NiL_4	64	>99
	α-Нафтилбромид	(E)-6-α-Нафтил-5-гексен	NiL_4	93	>99

солей меди с образованием 1,4-диенов. Как видно из схемы, реакция стереоспецифична, поскольку приводит только к *транс*-олефинам.

$$R'C{\equiv}CR'' \xrightarrow{R_2AlH} \underset{H}{\overset{R'}{>}}C{=}C\underset{AlR_2}{\overset{R''}{<}} \xrightarrow[CuX]{>C=C-C-X} \underset{H}{\overset{R'}{>}}C{=}C\underset{-C-C=C}{\overset{R''}{<}}$$

В табл. 38 приведены данные, свидетельствующие о том, что выходы 1,4-диенов различного строения достаточно высоки.

Как показали Баба и Негиши [350], в реакцию с диалкилвинилаланами могут вступать винилгалогениды. Необходимым условием является применение никель- или палладийсодержащих катализаторов. Продуктами реакции являются сопряженные диены различной структуры. Авторы считают, что синтез включает несколько стадий. Сначала винилгалогенид реагирует с комплексом металла с образованием σ-комплекса. Далее следует алкилирование действием АОС, что дает *бис*-σ-винильный комплекс металла. Заключительной стадией является синхронное сдваивание активированных σ-винильных лигандов. Лучшими катализаторами реакции являются $Ni[P(C_6H_5)_3]_4$ и комплекс, получаемый при восстановлении $PdCl_2[P(C_6H_5)_3]_2$ с помощью ДИБАГ.

$$RCH{=}CHX + ML_n \longrightarrow RCH{=}CH{-}ML_nX \xrightarrow{>C=C<AlR_2} \begin{matrix} RCH{=}CH \\ >C{=}C< \end{matrix}{>}ML_n \xrightarrow[-ML_n]{} RCH{=}CH{-}\overset{|}{C}{=}C<,$$

$$\text{CH}_2{=}\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{X} + R_2AlH \longrightarrow R_2Al\cdots X \text{ (цикл)} \longrightarrow \text{циклоалкан} + R_2AlX$$

Метод имеет высокую стереоспецифичность и служит для синтеза, как правило, E,E-1,3-диенов. Изменение геометрии одной из двойных связей, приводящее к E,Z-диенам, происходит в очень малой степени. Соотношение E,E : E,Z, найденное соответственно для Pd- и Ni-катализаторов, составляет (99—97) : (1—3) и (95—90) : (5—10). Если в реакцию вводить

Z-винилгалогенид, то главным продуктом, естественно, будет E,Z-диен, тогда как в качестве примеси образуется E,E-изомер.

$$R'{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{HAlR_2} \underset{H}{\overset{R'}{>}}C{=}C\underset{AlR_2}{\overset{H}{<}}$$

$$\xrightarrow[Ni;\ Pd]{R''(H)C{=}C(H)X} \underset{H}{\overset{R'}{>}}C{=}C\overset{H}{<}\ \ \underset{H}{>}C{=}C\underset{R''}{\overset{H}{<}}\quad \text{E, E}$$

$$\xrightarrow[Ni;\ Pd]{R''(H)C{=}C(X)H} \underset{H}{\overset{R'}{>}}C{=}C\overset{H}{<}\ \ \underset{H}{>}C{=}C\underset{H}{\overset{R''}{<}}\quad \text{E,Z}$$

Интересно отметить, что этот метод может быть применен для синтеза функционально замещенных 1,3-диенов. Особенно привлекательным выглядит стереоспецифический синтез эфиров E,E-2,4-диеновых кислот. Как известно [351], подобные соединения, имеющие изопреноидный скелет, обладают активностью ювенильного гормона.

$$\underset{H}{\overset{C_4H_9}{>}}C{=}C\underset{AlR_2}{\overset{H}{<}} + \underset{H}{\overset{Br}{>}}C{=}C\underset{CH_2CH_3}{\overset{CH_3}{<}} \xrightarrow{PdL_n} \underset{H}{\overset{C_4H_9}{>}}C{=}C\overset{H}{<}\ \ \underset{H}{>}C{=}C\underset{CO_2CH_3}{\overset{CH_3}{<}}$$

Данные о стереоспецифичности синтеза и выходы 1,3-диенов по указанному методу приводятся в табл. 38. Согласно [352], в присутствии комплекса $Ni[P(C_6H_5)_3]_4$ диалкилвинилаланы алкилируются арилгалогенидами, давая E-арилолефины с высокими выходами (см. табл. 38). Реакция идет в соответствии со следующей схемой:

$$ArX + NiL_n \longrightarrow Ar{-}NiXL_2 \xrightarrow{R'{-}CH{=}CH{-}AlR_2} \underset{R'{-}CH{=}CH}{\overset{Ar}{>}}NiL_2 \xrightarrow{NiL_2}$$

$$\longrightarrow \underset{H}{\overset{Ar}{>}}C{=}C\underset{R'}{\overset{H}{<}}$$

Очень гладко протекает алкилирование, если в реакцию вводить ат-комплексы, полученные взаимодействием диалкилвинилаланов с литийалкилами. Реакция стереоспецифична и позволяет получать E-олефин с выходами порядка 40—75% [353, 354]. Как видно из приводимой ниже схемы, в реакцию были взяты галогенпроизводные различного строения. Пропаргилбромид реагирует с ат-комплексом с перегруппировкой, давая 1,2,4E-нонатриен.

$$R'-C\equiv CH \xrightarrow[n\text{-}C_4H_9Li]{R_2ALH} \left[\begin{matrix} R' & & H \\ & C=C & \\ H & & ALR_2\cdot C_4H_9\text{-}n \end{matrix}\right]Li \xrightarrow{R''X} \begin{matrix} R' & & H \\ & C=C & \\ H & & R'' \end{matrix}$$

($R = i\text{-}C_4H_9$; $R' = n\text{-}C_4H_9$, $n\text{-}C_5H_{11}$, $(CH_3)_3C$; $R'' = CH_3$, C_8H_{17}, $CH_2{=}CH{-}CH_2$, $C_6H_5CH_2$, CH_3OCH_2Cl; $X = Br$, J).

Необходимо отметить, что третичные галогеналкилы реагируют с ат-комплексом с образованием сложной смеси. Так, 1-метил-1-хлорциклогексан не дает ожидаемого продукта алкилирования:

$$\left[\begin{matrix} R' & & H \\ & C=C & \\ H & & AL(i\text{-}C_4H_9)_2\cdot C_4H_9\text{-}n \end{matrix}\right]Li \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{HC\equiv C-CH_2Br} \begin{matrix} C_4H_9 & & H \\ & C=C & \\ H & & CH{=}C{=}CH_2 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{\text{1-метил-1-хлорциклогексан}} \text{1-метил-1-}C_4H_9\text{-}i\text{-циклогексан} + \text{1-метил-1-}C_4H_9\text{-}n\text{-циклогексан}$$

$$\longrightarrow \text{1-метилциклогексен} + \text{метилциклогексан}$$

Как уже упоминалось, в растворителях ароматического типа идут реакции алкилирования в ядро. Согласно [347], 1-галогеналкилы реагируют в бензоле с ТЭА, давая смеси 1- и 2-фенилалканов. Линейные 2-галогеналкилы дают только 2-фенилалканы, тогда как изо- и трет.бутилгалогениды дают трет.бутилбензол. Реакционная способность изомерных бутилбромидов уменьшается в ряду $(CH_3)_3CBr > C_2H_5CH(Br)CH_3 > (CH_3)_2CHCH_2Br > n\text{-}C_4H_9Br$. Жирноароматические галогениды превращаются в диарилалканы.

$$C_6H_5CHClCH_3 \xrightarrow[C_6H_6]{\text{ТЭА}} (C_6H_5)_2CH-CH_3$$

Исключительно интересно проходит реакция алкилирования 1-изобутил-3-метилалюмо-3-циклопентена бромистым аллилом. Продуктами реакции после гидролиза промежуточно образующихся АОС являются 1-аллил-2,3-диметилциклопропан (70%), 1-аллил-1,2-диметилциклопропан (10%), 2,3-диметил- и 3,3-диметил-1,5-гексадиены (15 и 5%) [348]. Как видно из схемы, в ходе алкилирования открытой формы алюмоциклопентена идет циклизация с образованием трехчленных циклов (см. стр. 270).

Согласно [355], третичные алкилгалогениды весьма гладко реагируют с ацетиленовыми АОС. Например, 1-бромадамантан алкилирует тригексинилалюминий с почти количественным образованием 1-адамантил-1-гексина. Приводимая ниже схема показывает некоторые возможности использования этого интересного метода синтеза дизамещенных ацетиленов.

$(R' = CH_2{=}CH{-}CH_2;\ R = i\text{-}C_4H_9)$.

В самое последнее время гидроалюминирование дизамещенных ацетиленов было использовано для регулируемого синтеза олефинов определенной геометрии [354, 356].

$$(CH_3)_3C{-}Cl + R{-}C{\equiv}C{-}al \longrightarrow (CH_3)_2C{-}C{\equiv}C{-}R \qquad (R = n\text{-}C_4H_9,\ C_6H_{11})$$

$$C_6H_{10}(CH_3)Cl + H_9C_4{-}C{\equiv}C{-}al \longrightarrow C_6H_{10}(CH_3){-}C{\equiv}C{-}C_4H_9$$

$$C_{10}H_{15}{-}Br + C_4H_9C{\equiv}C{-}al \longrightarrow C_{10}H_{15}{-}C{\equiv}C{-}C_4H_9$$

Установлено, что стереохимия гидроалюминирования триметилсилилацетиленов изменяется в зависимости от экспериментальных условий [354]. Так, в растворе гексана ДИБАГ присоединяется с образованием АОС винильного типа, имеющего *транс*-расположение заместителей. Обработка метиллитием и далее алкилгалогенидами дает силилированный олефин. Если нужно получить непредельный углеводород, то триметилсилильная группа может быть удалена гидролитически при обработке кислотами [357]. Введение в реакцию перед гидроалюминированием N-метилпирролидона способствует нормальному *цис*-присоединению. Обычная последовательность стадий дает E-олефин.

Путем, указанным на стр. 271 были получены E- и Z-1-фенил-2-триметилсилил-1,4-пентадиены. Следует отметить, что авторы работы [354] указывают на получение в каждом из случаев смеси, в значительной степени обогащенной одним из изомеров. Согласно [356], вместо добавки N-метилпирролидона реакцию можно вести в смеси гептан — эфир. Последний, являясь основанием Льюиса, определяет *цис*-присоединение гидрида к тройной связи.

Выше упоминалось о возможности использования реакции АОС с галогенпроизводными для синтеза соединений с функциональными груп-

$$R'-C\equiv C-Si(CH_3)_3 \xrightarrow{R_2AlH}$$

C_6H_{14} ← → N-метилпирролид.

$$\underset{H}{\overset{R'}{}}\!>C=C<\!\underset{Si(CH_3)_3}{\overset{AlR_2}{}} \xrightarrow{CH_3Li,\ R^2X} \underset{H}{\overset{R'}{}}\!>C=C<\!\underset{Si(CH_3)_3}{\overset{R''}{}} \xrightarrow{H^+} \underset{H}{\overset{R'}{}}\!>C=C<\!\underset{H}{\overset{R''}{}}\ \ (Z)$$

$$\underset{H}{\overset{R'}{}}\!>C=C<\!\underset{AlR_2}{\overset{Si(CH_3)_3}{}} \xrightarrow{CH_3Li,\ R^2X} \underset{H}{\overset{R'}{}}\!>C=C<\!\underset{R''}{\overset{Si(CH_3)_3}{}} \xrightarrow{H^+} \underset{H}{\overset{R'}{}}\!>C=C<\!\underset{R''}{\overset{H}{}}\ \ (E)$$

($R = i\text{-}C_4H_9$; $R' = C_6H_{13}, C_6H_5$; $R'' = CH_3$, $CH_2{=}CH{-}CH_2$, $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2$, $CH_2{=}CCl{-}CH_2$)

пами. Как указывается в патенте [358], хлормуравьиный эфир реагирует с триалкилатами алюминия, давая сложные эфиры. Например, из триоктилалюминия был получен метилнонанат. Этот метод был использован недавно [359] для стереоспецифичного синтеза E-α,β-ненасыщенных кислот. Сущность метода ясна из схемы.

$$R'-C\equiv CH \xrightarrow{R_2AlH} \underset{H}{\overset{R'}{}}\!>C=C<\!\underset{AlR_2}{\overset{H}{}} \xrightarrow{ClCO_2CH_3} \underset{H}{\overset{R'}{}}\!>C=C<\!\underset{CO_2CH_3}{\overset{H}{}}$$

($R' = C_4H_9$, $i\text{-}C_3H_7$, $t\text{-}C_4H_9$, C_6H_{11})

Этим путем с выходом 74% был получен этиловый эфир E-β-циклогексилакриловой кислоты пз циклогексилацетилена. Реакция 1-гексина с ДИБАГ с последующей обработкой этилхлорформиатом привела к этил-E-гептеноату. Изопропил- и трет.бутилацетилены были превращены соответственно в E-β-изопропил и E-β-трет.бутилакрилаты. Для синтеза эфиров кислот из АОС различной природы Райнхеккель с сотр. использовали α-хлор-α-метоксиметилацетат [360]. Было установлено, что реакция идет с ТЭА, ДЭАХ и ЭАДХ, давая метиловый эфир α-метоксимасляной кислоты с выходом порядка 70%. Аналогично реагируют тригексил- и триоктилалюминий и их хлорпроизводные типа R_2AlCl. Выходы соответствующих кислот 50—55%.

$$R_3Al(R_2AlCl,\ RAlCl_2) + Cl-CH(OCH_3)CO_2CH_3 \longrightarrow R-CH(OCH_3)CO_2CH_3$$

($R = C_2H_5$, C_6H_{13}, C_8H_{17}).

Подвижность хлора в α-хлораминах достаточно высока, чтобы эти соединения реагировали с АОС с образованием аминов по схеме [360].

$$C_5H_{10}N-CH_2Cl + R_nAlCl_{3-n} \longrightarrow C_5H_{10}N-CH_2-R + R_{n-1}AlCl_{3-n}$$

($R{=}C_2H_5$, C_6H_{13}; $n{=}1{,}5{-}3$).

Полигалогеналканы вступают в реакцию с АОС различного типа. Так, CCl_4 реагирует с ТЭА со взрывом [361]. Реакция с ТИБА идет спокойнее,

давая ДИБАХ и изобутилхлорид [362]. Реакция хлороформа с ТЭА приводит к дихлорметану и хлористому этилу [363]. Трихлорфенилметан при взаимодействии с ТЭА дает продукты, не содержащие галоген (3-этил-3-фенилпентан, 3-фенилпентан и пропилбензол) [343].

$$C_6H_5CCl_3 + C_2H_5al \longrightarrow C_6H_5C(C_2H_5)_3 + C_6H_5CH(C_6H_5)_2 + C_6H_5C_3H_7.$$

Таким образом, реакции полигалогеналканов протекают достаточно сложно, давая, как продукты алкилирования, так и продукты замещения галогена на водород. Интересный путь синтеза производных циклопропана намечен в работе [364], автор которой показал, что при обработке циклогексена ТЭА в присутствии дииодметана образуется норкаран.

$$(C_2H_5)_3Al + CH_2J_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2AlCH_2J + C_2H_5J,$$

$$\text{C}_6\text{H}_{10} \text{ (циклогексен)} + (C_2H_5)_2AlCH_2J \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{12} \text{ (норкаран)} + (C_2H_5)_2AlJ.$$

Дигалогеналканы, содержащие два различных галогена, были использованы для прослеживания относительной подвижности этих атомов в реакции с ТМА и ТЭА. Как показано в [365], более реакционноспособным является хлор, замещающийся на алкильную группу.

$$(CH_3)_2CBr{-}(CH_2)_n{-}C(CH_3)_2Cl + R_3Al \longrightarrow (CH_3)_2CBr{-}(CH_2)_n{-}C(CH_3)_2R$$

$$(R = CH_3,\quad C_2H_5).$$

РЕАКЦИИ С АМИНАМИ

Первичные и вторичные амины образуют с алюминийтриалкилами нестойкие комплексы, разлагающиеся с отщеплением алкана [33, 366]. Реакция протекает в зависимости от строения амина по уравнениям.

$$R'_2NH + AlR_3 \longrightarrow R'_2N{-}AlR_2 + RH,$$

$$R'NH_2 + 2AlR_3 \longrightarrow R'N(AlR_2)_2 + 2RH.$$

Третичные амины дают с триалкилаланами прочные комплексы, имеющие состав 1 : 1 [33а, 367].

Ненасыщенные алифатические третичные амины реагируют с АОС в зависимости от строения АОС или с разрывом связи C—N и образованием олефина, или с гидроалюминированием (карбалюминирование) двойной связи [368]. Так, диэтилаллиламин реагирует с ТЭА при 140—150° С с образованием диэтиламинодиэтилалюминия и 1-пентена. Проведение этой же реакции с использованием ДИБАГ при 100° С в течение 4 час. привело к получению 3-диэтиламинопропилдиизобутилалюминия, гидролиз его водой с выходом 80% к диэтилпропиламину.

$$R_3Al + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2 \longrightarrow R_2AlN(C_2H_5)_2 + C_3H_7CH{=}CH_2 \quad (R = C_2H_5).$$

$$R_2AlH + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2N{-}(CH_2)_3{-}AlR_2 \xrightarrow{H_2O} (C_2H_5)_2N{-}(CH_2)_2{-}CH_3 + 2i\text{-}C_4H_{10} \quad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

В отличие от аминов с аллильным радикалом, использование бутенильных и пентенильных производных позволяет гладко присоединять по двойной связи в радикале амина ДИБАГ и ТЭА [369]. Гидролиз продуктов, получаемых присоединением ТЭА к диэтил-3-бутенил- и диэтил-4-пентениламинам, приводит к диэтилгексиламину и диэтилгептиламину. Из этого следует, что при использовании ТЭА происходит реакция карбалюминирования и полученные АОС более устойчивы и не разлагаются, как это было в случае с диэтилаллиламином. Проведение реакции этих же аминов с ДИБАГ приводит к процессу гидроалюминирования. Продуктами реакции являются пяти- и шестичленные циклические внутрикомплексные соединения CCXXIV, CCXXV. Подобные соединения образуются и в реакциях ДИБАГ с ненасыщенными эфирами.

$$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2 + R_3Al \longrightarrow R_2Al{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}{-}(CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow C_2H_6 + CH_3{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}{-}(CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2 \qquad (R = C_2H_5).$$

$$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_nN(C_2H_5)_2 + R_2AlH \longrightarrow R_2AlCH_2CH_2(CH_2)_nN(C_2H_5)_2$$

$$\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 & & \\ | & \diagdown & \\ & & AlR_2 \\ | & \cdot\cdot & \\ (CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2 & & \end{matrix} \qquad \text{CCXXIV: } n = 2; \quad \text{CCXXV: } n = 3 \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

Все продукты, полученные присоединением ТЭА и ДИБАГ к ненасыщенным аминам, представляют собой бесцветные, вязкие жидкости, перегоняющиеся в вакууме.

Насыщенные и ненасыщенные вторичные амины реагируют с АОС с образованием амидов алюминия. Например, этилаллиламин реагирует с ТИБА, образуя при 80° С этилаллиламинодиизобутилалюминий. При дальнейшем нагревании этого соединения в присутствии небольшого количества ДИБАГ (0,1 *М*) при 130° С происходит внутримолекулярное гидроалюминирование (циклизация) с образованием Al-изобутил-2(N)-этилциклопентазалана (CCXXVI) [4].

$$C_2H_5\underset{\displaystyle H}{N}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + R_3Al \xrightarrow{80^\circ C} C_2H_5\underset{\displaystyle AlR_2}{N}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + i\text{-}C_4H_8$$

$$\downarrow 120^\circ{-}130^\circ C$$

$$C_2H_5\overset{\displaystyle H}{N}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \xleftarrow[H_2O]{O_2} R{-}Al\begin{matrix} \diagup CH_2{-}CH_2 \\ \qquad | \\ \diagdown \underset{\displaystyle H_5C_2}{N}{-}CH_2 \end{matrix} + i\text{-}C_4H_8 \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

CCXXVI

Полученный продукт CCXXVI представляет собой бесцветную вязкую жидкость, перегоняющуюся в вакууме. Окисление и гидролиз этого соединения приводит к 1-N-этиламино-3-пропанолу. Подобная реакция была описана при получении циклопенталюмоксида из аллилового спирта и ТИБА [4].

РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЫ

Подобно простым эфирам диалкил- и диарилсульфиды образуют комплексы с АОС, состав которых обычно 1 : 1 [33].

Реакция АОС с тиолами протекает аналогично реакции со спиртами. Так, метантиол реагирует с ТМА с образованием кристаллического диметилалюминийтиометоксида [370].

$$R_3Al + CH_3SH \longrightarrow R_2AlSCH_3 + CH_4 \qquad (R = CH_3).$$

Аналогично реагирует этантиол, тиофенол и др. По этой же реакции, добавляя два или три моля тиола, можно получить ди- и тритиоляты алюминия [371, 372].

Сульфиновые кислоты и сульфоксилоты реагируют с АОС подобно соединениям, содержащим подвижный атом водорода [373].

$$R_3Al + R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{-}OH \longrightarrow R_2AlO\underset{\underset{O}{\|}}{S}R + CH_4 \qquad (R = CH_3).$$

Сульфонилхлориды реагируют с АОС различно, в зависимости от соотношения реагентов. Так, ТЭА взаимодействует с фенилсульфонилхлоридом с образованием после гидролиза АОС сульфиновой кислоты [374].

$$R_3Al + C_2H_5{-}SO_2Cl \longrightarrow R_2AlOOS{-}C_2H_5 + C_2H_5Cl \qquad (R = C_2H_5).$$

Аналогично были получены бензилсульфиновая и бутилсульфиновая кислоты [375].

Реакция ароматических сульфонилхлоридов с двумя молями ТЭА или ЭАСХ приводит к образованию соответствующих этиларилсульфоксидов [374].

$$2R_3Al + C_6H_5SOOCl \longrightarrow C_6H_5SOC_2H_5 + R_2Al{-}O{-}AlR_2 + C_2H_5Cl \qquad (R = C_2H_5).$$

По этой реакции были получены с хорошими выходами этилфенилсульфоксид и этил-*п*-толилсульфоксид [37].

Диметилалюминийдиметилсульфоксиимид синтезирован по реакции взаимодействия эфирата триметилалюминия с диметилсульфоксиимином [376].

$$(CH_3)_3AlO(C_2H_5)_2 + (CH_3)_2\underset{\underset{O}{\|}}{S}{=}NH \longrightarrow (CH_3)_2AlN\underset{\underset{O}{\|}}{S}(CH_3)_2 + (C_2H_5)O + CH_4$$

Реакция алюминийорганических галогенов с диалкилсульфатами приводит к образованию *бис*-диалкилалюминийсульфатов [377]. Например, $[(C_2H_5)_2Al]_2SO_4$ получен взаимодействием диметилсульфата с двумя молями диметилалюминийбромида при 60—130° С.

Взаимодействие ненасыщенных тиоэфиров с АОС также протекает аналогично ненасыщенным эфирам [368]. Так, этилаллилсульфид реагирует с ТЭА в течение 9 час. при 140° С с образованием 1-пентена и этилмеркаптодиэтилалюминия. Гидролиз полученного АОС водой приводит к этилмеркаптану.

Взаимодействие этого же тиоэфира с ДИБАГ в течение 6 час. при 100° С приводит к 3-меркаптоэтилпропилдиизобутилалюминию CCXXXVII, гидролиз которого дает этилпропилсульфид.

$$CH_2{=}CHCH_2S{-}C_2H_5 \xrightarrow{\text{ТЭА}} C_3H_7CH{=}CH_2 + R_2AlSR \xrightarrow{H_2O} RSH$$

$$CH_2{=}CHCH_2SC_2H_5 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \underset{\text{CCXXXVII}}{\text{[цикл: } H_2C{-}CH_2{-}CH_2{-}Al(R)_2 \cdots S(R){-}\text{]}} \xrightarrow{H_2O} RSC_3H_7 \quad (R = C_2H_5,\ i\text{-}C_4H_9)$$

Полученное АОС CCXXXVII легко перегоняется в вакууме и представляет собой внутрикомплексное соединение.

РЕАКЦИИ С БОР- И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В литературе имеются только патентные данные о синтезе АОС с бором в радикале [378, 379]. Так, из винилдиметилбора или тривинилбора и гидридов алюминия при температуре от 0 до 20° С были получены следующие соединения:

$(CH_3)_2B{-}(CH_2)_2{-}Al(C_2H_5)_2$; $(CH_3)_2B{-}(CH_2)_4{-}Al(C_2H_5)_2$;
$Al[(CH_2)_2B(CH_3)_2]_3$; $B[(CH_2)_3{-}Al(CH_3)_2]_3$; $[(CH_3)_2B{-}(CH_2)_2]_2AlCH_3$;
$[(CH_3)_2B{-}(CH_2)_3]_2AlCH_3$; $[(C_2H_5)_2B{-}(CH_2)_3]_2AlC_2H_5$ и др.

Более подробно изучены реакции алкенилтриалкилсиланов с АОС. В одной из первых работ [380] описан синтез три-(3-триметилсилилпропил)алюминия из триметилаллилсилана и ДИБАГ. Реакция протекает при 90—95° С в течение 8—10 час. Вначале происходит присоединение ДИБАГ к двойной связи аллилтриметилсилана. Образовавшееся смешанное АОС при нагревании в вакууме диспропорционируется с отщеплением ТИБА. Продукт CCXXXVIII может быть перегнан в высоком вакууме.

$$(CH_3)_3Si{-}CH_2CH{=}CH_2 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \longrightarrow (CH_3)_3Si(CH_2)_3Al(C_4H_9\text{-}i)_2,$$

$$3(CH_3)_3Si(CH_2)_3Al(C_4H_9\text{-}i)_2 \longrightarrow 2\,(i\text{-}C_4H_9)_3Al + \underset{\text{CCXXXVIII}}{[(CH_3)_3SiCH_2(CH_2)_2]_3Al}$$

$$[(CH_3)_3SiCH_2(CH_2)_2]_3Al \xrightarrow{O_2} 3(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OH$$

$$CH_2{=}CHSiR_3 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} (i\text{-}C_4H_9)_2AlC_2H_4SiR_3 \longrightarrow (R_3SiC_2H_4)_3Al \qquad (R = CH_3,\ C_2H_5).$$

Строение АОС CCXXXVIII доказано окислением кислородом с последующим гидролизом в 3-триметилсилилпропанол. Взаимодействие ДИБАГ с триметил- и триэтилвинилсиланами приводит к три(триметилсилилэтил)- и три(триэтилсилил)алюминию.

Положение алюминия по отношению к атому кремния в продуктах присоединения ДИБАГ к винилсиланам авторами точно не установлено, так как окисление этих продуктов сопровождается побочными реакциями. Из смеси продуктов окисления и гидролиза АОС на основе винилтриэтилсилана удалось выделить в небольшом количестве триэтилсилилэтанол и гексаэтилдисилоксан. В связи с этим более подробно рассмотрен вопрос об окислении триалкилсилилметаллоорганических соединений [381].

Было замечено впервые на магнийорганических соединениях, а затем подтверждено и на АОС, что окисление кремнийметаллоорганических соединений протекает через промежуточное образование перекисей ROOM.

$$R_3Si\text{—}\underset{R'}{\overset{H}{C}}\text{—}M \xrightarrow{O_2} R_3Si\text{—}\underset{R'}{\overset{H}{C}}\text{—}O\text{—}O\text{—}M \longrightarrow R_3Si\text{—}O\text{—}\underset{R'}{\overset{H}{C}}\text{—}OM$$

$[R = C_2H_5, R' = CH_3, M = Al(i\text{-}C_4H_9)_2]$

$$\xrightarrow{H_2O} R_3Si\text{—}O\text{—}SiR_3 + R_3SiOH + R'\text{—}C(=O)H$$

$$(C_2H_5)_3Si\text{—}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ДИБАГ}} \underset{\text{CCXXXIX}}{(C_2H_5)_3Si\text{—}\underset{Al(C_4H_9\text{-}i)_2}{\overset{H}{C}}\text{—}CH_3} + \underset{\text{CCXL}}{(C_2H_5)_3Si\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}Al(C_4H_9\text{-}i)_2}$$

Из продуктов окисления и гидролиза АОС были выделены в небольшом количестве ожидаемые спирты, 1-триэтилсилилэтанол и 2-триэтилсилилэтанол, а также триэтилсиланол, гексаэтилдисалоксан и высшие силоксаны как основные продукты окисления.

Таблица 39

Реакции винилсиланов с ДИБАГ [394]

Олефин : гидрид	Т, °С	Время, час.	Общий выход, %	Продукты реакции, %		
				гидролиза	дейтеролиза	окисления
Триэтилвинилсилан						
1 : 1,1	75	4	95	$(C_2H_5)_4Si$ (100)	$(C_2H_5)_3SiCHDCH_3$ (70), $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2D$ (30)	—
1 : 1	79	15	75		—	$(C_2H_5)_3SiOH$ (88), $(C_2H_5)_3SiCH(OH)CH_3$ (9), $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2OH$ (3), $(C_2H_5)_3Si(OH)$ (59)
3 : 1	165	18	63	—	—	$(C_2H_5)SiCH(OH)CH_3$ (8), $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2OH$ (33), $(C_2H_5)_3Si(OH)$ (61)
1 : 1	70	19	52	—	—	$(C_2H_5)_3SiCH(OH)CH_3$ (26), $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2OH$ (13)
Трифенилвинилсилан						
1 : 1	100	48	77	—	$(C_6H_5)_3SiCHDCH_3$ (70), $(C_6H_5)_3SiCH_2CH_2D$ (30)	—
1 : 1	100	40	86	$(C_6H_5)_3SiCH_2CH_3$	—	—

Для исследования процесса окисления использовали смесь CCXXXIX и CCXL, полученную присоединением ДИБАГ к триэтилвинилсилану. Соотношение продуктов присоединения CCXXXIX и CCXL равно 70 : 30. Оно было определено после дейтеролиза АОС тяжелой водой по данным спектров ПМР. Подобный метод синтеза и анализа кремнийорганических АОС применен и в более поздней работе [382]. Было исследовано влияние условий проведения реакции на выход и стереохимию продуктов. Результаты показаны в табл. 39.

Как видно из таблицы, на направление реакции влияет соотношение реагентов, порядок их прибавления, а также температура и время.

Триметилсилил-*цис*-2-бутен при взаимодействии с $^1/_3$ моля ДИБАГ при 80° С в течение 6 час. не образует АОС. Однако анализ продуктов реакции показал, что исходное соединение в значительной степени изомеризовалось в смесь триметилсилилбутенов. На основании этого можно заключить, что реакция между триметилсилилбутеном и ДИБАГ протекает как обратимое присоединение: отщепление алюминийгидрида, в ходе которого накапливается термодинамически более устойчивый триметилсилил-*транс*-2-бутен. Трудность присоединения R_2AlH к дизамещенной двойной связи в триметилсилилбутенах можно объяснить взаимодействием π-электронов с $3d$-вакантными орбиталями атома кремния в силу их пространственного сближения. Образование d_π—p_π-связи оказывает стабилизирующий эффект [383].

$(CH_3)_3Si$ ⟋⟍═⟋ —ДИБАГ→ $(CH_3)_3Si$ ⟋⟍⟋(al) → $(CH_3)_3Si$ … 68%; $(CH_3)_3Si$ … 5%; $(CH_3)_3Si$ … 22%

$(CH_3)_3$—Si ⟋⟍═⟋⟍⟋═⟍ → $(CH_3)_3Si$ ⟋⟍═⟋⟍⟋⟍⟋(al)

Реакция $^1/_3$ моля ДИБАГ с триметилсилил-*цис*,*цис*-2,6-октадиеном приводит к три(8-триметилсилил-2-метил-*цис*-6-октенил)алюминию. Взаимодействие происходит без сдвига двойной связи в концевое положение, о чем свидетельствует структура полученного вторичного спирта.

С циклизацией протекает реакция гидроалюминирования 5-метил-*цис*-2,6-гептадиена. Продукт реакции, полученный с выходом 80%, представляет собой 1-триметилсилилметил-4-метилциклогексен. По-видимому, реакция диена с ДИБАГ начинается с процесса гидроалюминирования винильной связи, приводящего к соединению CCXLI, которое далее претерпевает внутримолекулярную циклизацию, протекающую как карбалюминирование дизамещенной двойной связи. Образующееся при этом циклическое соединение CCXLII неустойчиво и разлагается с отщеплением алюминийгидрида. Как видно, двойная связь, находящаяся в β-положении от атома кремния, достаточно высокоактивна в реакции карбалюминирования. Присоединение гидридов алюминия для нее менее типично.

$CH_2Si(CH_3)_3$ $\xrightarrow{R_2AlH}$ $CH_2Si(CH_3)_3$, AlR_2 $\longrightarrow$

CCXLI

$\longrightarrow$ R_2Al, $CH_2Si(CH_3)_3$ $\xrightarrow[-R_2AlH]{}$ $CH_2Si(CH_3)_3$

CCXLII

По типу хорошо известной реакции димеризации олефинов под действием АОС [384] протекает димеризация винил- и аллилсиланов [385]. Реакция протекает при температуре $\sim 200°$ С с небольшим количеством ТИБА. Как предполагают авторы, на первой стадии этой реакции происходит присоединение ТИБА к винилтрифенилсилану с выделением изобутилена и образованием три(трифенилсилилэтил)алюминия. Это подтверждено этанолизом продукта реакции и выделением этилтрифенилсилана. Далее происходит димеризация с образованием 1,4-*бис*-(трифенилсилил)-1-бутена, как показано на схеме:

$$3\,(C_6H_5)_3SiCH{=}CH_2 + (i\text{-}C_4H_9)_3Al \longrightarrow 3i\text{-}C_4H_8 + [(C_6H_5)_3SiC_2H_4]_3 \xrightarrow{C_2H_5OH}$$
$$\longrightarrow 3(C_6H_5)_3SiCH_2{-}CH_3$$

$$[(C_6H_5)_3SiC_2H_4]_3 \xrightarrow{(C_6H_5)_3SiCH_2{=}CH_2} \left\{[(C_6H_5)_3SiC_2H_4]_3Al\cdots\overset{\delta-}{C}H\begin{matrix}\diagup CH_2^{\delta+}\\ \diagdown Si(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}$$

$$\swarrow$$

$$[(C_6H_5)_3SiC_2H_4]_2Al{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2CH_2Si(C_6H_5)_3\\ \diagdown Si(C_6H_5)_3\end{matrix}$$

$$\downarrow (C_6H_5)_3SiCH{=}CH_2$$

$$[(C_6H_5)_3SiC_2H_4]_3Al + (C_6H_5)_3SiCH{=}CHCH_2CH_2Si(C_6H_5)_3$$

Подобным образом из винилтриметил-, винилтриэтил-, аллилтриметил- и аллилтрифенилсиланов при 200° С в течение 10—25 час. с 2—5 мол.% ТИБА получены 1,4-*бис*-(триметилсилил)-1-бутен, 1,4-*бис*-(триэтилсилил)-1-бутен, 2-триметилсилилметил-5-триметилсилил-1-пентен и 2-трифенилсилилметил-5-трифенилсилил-1-пентен с выходом 56—68%. Гидроалюминирование 1,4-*бис*-(трифенилсилил)-1-бутена и 2-трифенилсилилметил-5-трифенилсилилпентена проводили при 140° С в ксилоле эквимольным количеством ТИБА. После гидролиза был выделен 1,4-*бис*-(трифенилсилил) бутан с 63% выходом и 2-метил-1,5-*бис*-(трифенилсилил)пентан с выходом 10%.

Аномально, по сравнению с триалкилвинилсиланами, происходит взаимодействие ДИБАГ с триалкилвинилоксисиланами [386]. Так, триэтилвинилоксисилан в присутствии ДИБАГ при 50° С претерпевает разрыв Si—O-связи с образованием диизобутилвинилоксиалюминия и триэтилсилана. Таким же образом получен и диизобутилпропенилоксиалюминий.

$$(C_2H_5)_3Si—O—CH{=}CH_2 \xrightarrow{R_2AlH} R_2AlOCH{=}CH_2 + (C_2H_5)_3SiH$$

$$(C_2H_5)_3SiOCH{=}CH—CH_3 \xrightarrow{R_2AlH} R_2AlOCH{=}CH—CH_3 + (C_2H_5)_3SiH \qquad (R = i\text{-}C_4H_9).$$

РЕАКЦИИ С ФОСФОР- И МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Триалкилаланы образуют устойчивые комплексы с триалкил- и триарилфосфинами, вторичными диалкилфосфинами, различными фосфитами и фосфиноксидами [367].

Описаны реакции триалкилаланов с фосфорорганическими соединениями, содержащими подвижный атом водорода.

Так, трифенилфосфинимин реагирует с ТМА в эфире при комнатной температуре, давая димерный фосфинимид CCXLIII [387],

$$(C_6H_5)_3P{=}NH \xrightarrow{TMA} (CH_3)_2Al\begin{matrix} \nearrow N(=P(C_6H_5)_3) \nwarrow \\ \searrow N(=P(C_6H_5)_3) \swarrow \end{matrix}Al(CH_3)_2 + CH_4$$

CCXLIII

Реакции триалкилфосфиниминов с эфиратами алюминийтриалкилов при 0° С дают соответствующие иминные комплексы, а последующее нагревание этих продуктов до 100° С приводит к выделению алканов и образованию димерных имидов [388].

$$R_3AlOC_2H_5 + R'_3P{=}N \xrightarrow{0\,°C} R_3AlNH{=}PR'_3 \xrightarrow{100\,°C} R_2AlN{=}PR'_3 + RH$$

$$(R = CH_3, C_2H_5;\ R' = CH_3, C_2H_5).$$

Присоединение фосфиновых кислот к ТМА в бензоле приводит к соответствующим диметилалюминийфосфинатам [389].

С помощью ИК-спектроскопии доказано димерное строение последних.

$$(CH_3)_3Al + R_2P(=O)—OH \longrightarrow [(CH_3)_2AlOP(=O)R_2 + CH_4 \qquad (R = CH_3, C_6H_5).$$

Аналогичным методом получены тио- и дитиофосфинаты [390, 391].

$$(CH_3)_2Al—OP(=S)R_2; \quad (CH_3)_2Al\begin{matrix} \nearrow S \searrow \\ \nwarrow S \nearrow \end{matrix}P(CH_3)_2; \quad CH_3Al(S{=}PC_6H_5S)\begin{matrix} \nearrow S \searrow \\ \searrow S \nearrow \end{matrix}P(C_6H_5)_2$$

Легко протекает реакция алкилирования аллилфосфатных эфиров. Направление реакции связано со стереохимией субстрата. Так, диэтил-

геранилфосфат под действием ТМА превращается с выходом 90% в смесь (9 : 1) 2,6-диметилнонадиена и 2,6,6-триметил-2,7-октадиена [392].

$O—P(O)(OC_2H_5)_2$ $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{ТМА}$ +

Реакция диэтилнерилфосфата в этих же условиях позволяет получить 1-метил-4-трет.бутилциклогексен в качестве главного продукта (68%), а также немного лимонена и терпинолена. Аналогично идет реакция с ТЭА и ТИБА, приводящая к соответствующим циклогексенам, лимонену и терпинолену. Как полагают авторы, реакция идет через стадию неклассического иона или классических терпенилкатионов. Подтверждением этого положения служат результаты, полученные при исследовании взаимодействия геранил- и перилфосфатов с АОС типа $(CH_3)_2AlX$, в которых $X = S—C(CH_3)_3$, SC_6H_5, NHC_6H_5 и OC_6H_5.

$OPO(OC_2H_5)_2$ $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{R_3Al}$ R + +

→ + + $^+$ $^+$

$OPO(OC_2H_5)_2$ $\xrightarrow{R_2AlX}$ X

$OPO(OC_2H_5)_2$ → X

Реакция проводилась в гексановом растворе и давала в обоих случаях только продукты замещения с сохранением геометрии связи. Выход их не менее 74%.

Если реакцию с любым из указанных АОС, например $(CH_3)_2AlOC_6H_5$, проводить в растворе дихлорметана, то образуются только продукты циклизации — лимонен и терпинолен. Таким образом, в растворе дихлорметана образуется переходное состояние, представляющее собой ионную пару. Как показали авторы книги, прекрасным реагентом циклизации ока-

зался тетраизобутилдиалюмооксан $[(i\text{-}C_4H_9)_2Al]_2O$. Можно представить следующую вероятную схему циклизации:

$+ R_2AlOAlR—OPO(OC_2H_5)_2$.

Высокая активность алюмоксана в качестве специфичного реагента циклизации была подтверждена синтезом Z-циклофарнезилдиэтилфосфата. Выход в этой реакции 72%. Протекает она в исключительно мягких условиях: за 10 час. при —70° С или за 3 час. при 20° С [392].

Реакция между ТМА и диалкил- или диариларсином приводит к образованию комплексов, которые затем могут быть превращены в соответствующие арсиды нагреванием до 200° С [401, 403].

$$(CH_3)_3Al + R_2AsH \longrightarrow (CH_3)_3AlAsR_2H \longrightarrow (CH_3)_2Al—AsR_2 + RH \quad (R{=}CH_3, C_6H_5).$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Meisters, T. Mole.* J. Chem. Soc., Chem. Communs, **1972**, 525.
2. *W. Harney, A. Meisters, T. Mole.* Austral. J. Chem., **27**, 1639 (1974).
3. *R. Salomon, J. Kochi.* J. Org. Chem., 38, 3715 (1973).
4. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 824.
5. *K. Ziegler.* Angew. Chem., **68**, 721 (1956).
6. *В. П. Юрьев, А. В. Кучин, Т. О. Яковлева, Т. Ю. Романова, Г. А. Толстиков.* ЖОХ, 48, 149 (1978).
7. *А. В. Кучин.* Канд. дисс. БГУ, Уфа, 1976.
8. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* ЖОХ, **37**, 2565 (1967).
9. *W. Borden.* J. Am. Chem. Soc., **90**, 2197 (1968).
10. *R. Ahmal, F. Sondheimer.* J. Chem., Soc., 1952, 4089.
11. *A. Miller, J. Biss.* J. Org. Chem., **24**, 627 (1959).
12. *B. Grand, C. Djerassi.* J. Org. Chem., **39**, 968 (1974).
13. *В. П. Юрьев, А. В. Кучин, Т. О. Яковлева, Т. Ю. Иванова.* ЖОХ, **46**, 2559 (1976).
14. *F. Asinger, B. Fell, R. Osherghaus.* Chem. Ber., **104**, 1332 (1971).
15. *F. Asinger, B. Fell, S. Warwell, G. Schmitt.* J. Prakt. Chem., **314**, 901 (1972).
16. *K. Ziegler, H. Lehmkuhl.* Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, vol. XIII/4. Stuttgart, Thieme-Verlag, 1970, S. 182.
17. *H. Lehmkuhl.* Lieb. Ann., **719**, 40 (1968).
18. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко.* Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 644.
19. *H. Lehmkuhl, R. Schafer.* Lieb. Ann., **705**, 23 (1967).
20. *K. Ziegler, H. Lehmkuhl.* Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, vol. XIII/4. Stuttgart. Thieme-Verlag, 1970, S. 81.
21. *D. Miller.* J. Organomet. Chem., **14**, 253 (1968).
22. Пат. ФРГ 2409990 (1974) и 2409991 (1974).

23. *J. Furukawa, K. Omura, O. Yamamoto.* J. Chem. Soc., Chem. Communs, **1974, 77.**
24. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 444.
25. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* ЖОХ, **35**, 1142 (1965).
26. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, серия хим., **1963**, 1643.
27. *А. Н. Пудовик. Н.Б. Шарипова.* ЖОХ, **25**, 592 (1955).
28. *P. Pino, G. Lorenzi.* J. Org. Chem., **31**, 329 (1966).
29. *M. Hawthorne, J. Dupont.* J. Am. Chem. Soc., **80**, 5830 (1958).
30. *C. Hill, R. Warker, M. Hill.* J. Am. Chem. Soc., **75**, 5408 (1953).
31. Пат. США 3247261 (1966); C. A., **65**, 748 (1966).
32. Пат. США 3154528 (1967); C. A., **62**, 1758 (1965).
33. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1039.
33а. *Н. М. Алпатова, В. В. Гавриленко, Ю. М. Кесслер, О. Ф. Осипов, Д. Н. Маслин.* Комплексы металлорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. М., «Наука», 1970.
34. *Г. А. Разуваев, А. И. Граевский.* ЖОХ, **33**, 2475 (1963).
35. *T. Araki, K. Hayakawa.* J. Org. Chem., 38, 1130 (1973).
36. *H. Meerwein.* J. Prakt. Chem., [2], **147**, 226 (1937).
37. *K. Ziegler, K. Schneider, J. Schneider.* Lieb. Ann., **623, 11** (1959).
38. *D. Pasto, R. Snyder.* J. Org. Chem., **30**, 1634 (1965).
39. *G. Courtois, L. Miginiac.* J. Organomet. Chem., **69**, 1 (1974).
40. *M. Gaudemar.* Bull. Soc. chim. France, 1958, 1475.
41. *M. Gaudemar.* Bull. Soc. chim. France, **1962**, 974.
42. *M. Gaudemar.* Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1475.
43. *B. Gross, Ch. Prevost.* Bull. Soc. chim. France, **1967**, 3605, 3610.
44. *M. Gaudemar, S. Travers.* Compt. rend., **262**, 139 (1966).
45. *F. Barbot, Ph. Miginiac.* Compt. rend., **272**, 1682 (1971).
46. *F. Gerard, P. Miginiac.* Compt. rend., **275**, 1129 (1972).
47. *G. Zweifel, R. Steele.* J. Am. Chem. Soc., 89, 5085 (1967).
48. *G. Zweifel, R. Steele.* Ibid., p. 2754.
49. *C. Prevost, M. Gaudermar.* Compt. rend., **239**, 282 (1954).
50. *P. Lander, M. Prost, R. Charlier.* Helv. Chim. Acta, **42**, 2379 (1959).
51. *В. В. Гавриленко, Л. Л. Иванов, Л. И. Захаркин.* ЖОХ, **35**, 635 (1965).
52. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Л. Л. Иванов.* ЖОХ, **37**, 992 (1967).
53. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко.* Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1146.
54. *E. Holbova.* Acta F. R. N. Univ. Comen. Chimia, **XIX**, 55 (1974).
55. *Б. А. Палей, В. В. Гавриленко, Л. И. Захаркин.* Изв. АН СССР, серия хим., **1969**, 2760.
56. *S. Pasynkiewicz, E. Sliva.* J. Organomet. Chem., **3**, 121 (1965).
57. *J. Baba.* Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 2173 (1968).
58. *E. Jeffery, A. Meisters.* J. Organomet. Chem., **82**, 307 (1974).
59. Пат. США 3862199 (1973); РЖХим., 24Н95П (1975).
60. *M. Gaudemar.* Ann. Chim., **13**, 161 (1956).
61. *B. Cross, Ch. Prevost.* Bull. Soc. chim. France, **1967**, 3610.
62. *L. Miginiac.* Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1449.
63. *F. Gerard, P. Miginiac.* Bull. Soc. chim. France, **1974**, 2527.
64. *K. Eiter, H. Oediger.* Lieb. Ann., **682**, 62 (1965).
65. *R. Skowronski, W. Chodkiewicz.* Compt. rend., **251**, 547 (1960).
66. *J. Morean, M. Gaudemar.* Bull. Soc. chim. France, **1970**, 2175.
67. *H. Reinhechel, R. Haage, D. Jahe.* Organomet. Chem. Rev., A, **4**, 47 (1969).
68. *H. Demarne.* Compt. rend., **261**, 1992 (1965).
69. *H. Demarne, P. Cadiot.* Bull. Soc. chim. France, **1968**, 205, 211.
70. *H. Demarne.* Compt. rend., **262**, 289 (1966).
71. *D. Guillerm-Dron, M. Carman, W. Chodkiewicz.* Compt. rend., **272**, C, 486 (1971).
72. *Л. И. Захаркин, Л. П. Сорокина, И. М. Хорлина.* ЖОХ, **31**, 3311 (1961).
73. *K. Ziegler, H. Schneider.* Lieb. Ann., **623**, 15 (1959).
74. *W. Houlihan.* J. Org. Chem., **27**, 3860 (1962).
75. *E. Ashby, H. Simon, P. Poling.* J. Org. Chem., **37**, 1918 (1972).
76. *P. Jones, E. Coller, W. Kauffman.* J. Org. Chem., **34**, 3566 (1969).
77. *H. House, W. Respess.* J. Org. Chem., **30**, 301 (1965).
78. *W. Dauben, O. Fonken.* J. Am. Chem. Soc., **78**, 2579 (1956).
79. *J. Laemmle, E. Ashby, P. Poling.* J. Org. Chem., **38**, 2526 (1973).
80. *E. Ashby, J. Simon.* Chem. Commun., **7**, 351 (1971).

81. *J. Heinsohn, E. Ashby.* J. Org. Chem., 38, 4232 (1973).
82. *E. Ashby.* J. Org. Chem., **40**, 1469 (1975).
83. *T. Suzuki, T. Kobayashi, J. Takegami, J. Kawasaki.* Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, 1971 (1974).
84. *J. Philippe, M.-L. Capman, W. Chodkiewicz.* Bull. Soc. chim. France, **1971**, 2248.
85. *M. Carman, W. Chodkiewicz, P. Cadiot.* Tetrahedron Lett., **1965**, 1619.
86. *T. Tochterman.* Angew. Chem., Int. Ed., 5, 351 (1966).
87. *E. Ashby, L. Chao, J. Laemmle.* J. Org. Chem., **39**, 3258 (1974).
88. *E. Ashby, J. Laemmle.* Chem. Rev., **75**, 521 (1975).
89. *D. Abenhaim, G. Boireau, C. Bernardon, A. Deberly, C. Germain.* Tetrahedron Lett., **1976**, 993.
90. *D. Pasto, R. Snyder.* J. Org. Chem., **30**, 1634 (1965).
91. *A. Meisters, T. Mole.* Chem. Communs, **1972**, 595.
92. *A. Meisters, T. Mole.* Austral. J. Chem., **27**, 1655 (1974).
93. *J. Evans, L. Bagnell, R. Eibl, G. Holan, T. Mole.* Austral. J. Chem., **28**, 519 (1975).
94. *E. Jeffery, A. Meisters, T. Mole.* Austral. J. Chem., **27**, 2569 (1974).
95. *L. Bagnell, A. Meisters, T. Mole.* Austral. J. Chem., 28, 821 (1975).
96. *Л. Физер, М. Физер.* Реагенты для органического синтеза, т. I. М., «Мир», 1970, с. 275.
97. *А. Хайош.* Комплексные гидриды в органической химии. Л., «Химия», 1970.
98. *E. Winterfeldt.* Synthesis, **1975**, 617.
99. *E. Miller, J. Biss, L. Schwartzman.* J. Org. Chem., **24**, 627 (1959).
100. *H. Haubenstock, E. Davidson.* J. Org. Chem., 28, 2772 (1963).
101. *E. Hoffman.* Z. Elektrochem., **61**, 1014 (1957).
102. *E. Hoffman.* Lieb. Ann., **629**, 104 (1960).
103. *M. Smith.* J. Organomet. Chem., **22**, 273 (1970).
104. *K. Ziegler.* Англ. пат. 803178 (1957); C. A., 53, 6985 (1959).
105. *K. Ziegler, K. Schneider, J. Schneider.* Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
106. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина.* Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1144.
107. *P. Teisseire, A. Galfre, M. Plattier, B. Cornier.* Recherches (Paris), **15**, 52 (1966); C. A., **65**, 15430 (1966).
108. *P. Teisseire, M. Platier, W. Wojnarowski, G. Ourisson.* Bull. Soc. chim. France, **1966**, 2749.
109. *P. Teisseire, M. Plattier.* Recherches (Paris), **13**, 34 (1963); C. A., **60**, 15915 (1964).
110. *P. Teisseire, P. Poullier, A. Galfre.* Recherches (Paris), 16, 68 (1967); C. A., **69**, 27538 (1968).
111. *P. Teisseire, A. Galfre, M. Plattier.* Bull. Soc. chim. France, **1967**, 764.
112. *P. Teisseire, M. Plattier, W. Wojnarowski, G. Ourisson.* Bull. Soc. chim. France, **1966**, 2752.
113. *G. Spero, J. Pike, F. Linkoln, J. Thompson.* Steroids, **11**, 769 (1968).
114. *K. Palmer, C. Cook, F. Ross, J. Dolar, M. Twine, M. Wall.* Steroids, **14**, 55 (1969).
115. *W. Graf, E. Gössinger, R. Jmhof, N. Wehrli.* Helv. Chim. Acta, **54**, 2789 (1971).
116. *W. Graf, E. Cössinger, R. Jmhof, N. Wehrli.* Helv. Chim. Acta, **55**, 1545 (1972).
117. Пат. США 3255183 (1964); C. A., 63, 13367 (1965).
118. *R. Noyori, J. Baba, J. Hayakawa.* J. Am. Chem. Soc., **96**, 3336 (1974).
119. Пат. ФРГ 1933599 (1970); C. A., **72**, 90696 (1970).
120. Пат. ФРГ 2111938 (1971); C. A., **76**, 25468 (1972).
121. *R. Grethe, H. Lee, T. Mitt, M. Uskokovic.* J. Am. Chem. Soc., 93, 5904 (1971).
122. *R. Kretchmer.* J. Org. Chem., **37**, 801 (1972).
123. *G. Ciacomelli, R. Menicagli, L. Lardicci.* J. Org. Chem., 38, 2370 (1973).
124. *G. Giacomelli, R. Menicagli, L. Lardicci.* J. Org. Chem., **39**, 1757 (1974).
125. *C. Prevost, M. Gaudemer.* Compt. rend., **239**, 282 (1954).
126. *L. Groizelean.* Compt. rend., **242**, **1491** (1956).
127. *Л. И. Захаркин, В. В. Копылов, Л. П. Сорокина.* Изв. АН СССР, серия хим., **1965**, 1194.
128. *S. Bowlus, J. Katzenellenbogen.* J. Org. Chem., **39**, 3309 (1974).
129. *J. Katzenellenbogen, S. Bowlus.* J. Org. Chem., **38**, 627 (1973).
130. *S. Pasynkiewicz, K. Dowbor.* J. Organomet. Chem., **43**, 75 (1972).
131. *S. Pasynkiewicz, K. Dowbor.* J. Organomet. Chem., **39**, C1 (1972).
132. *D. Giurgiu, J. Popesku.* Rovne Roumine de Chimia, **18**, **1963** (1973).
133. *J. Kawakami, J. Yasuda, T. Tsuruta.* J. Macromolec. Sci., A, 3, 205 (1969).

134. *J. Baba*. Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 929 (1968).
135. *A. Lyons*, *E. Catteral*. J. Organomet. Chem., 25, 351 (1970).
136. *G. Wittig*. Angew. Chem., **70**, 65 (1958).
137. *N. Gilman*, *R. Kirby*. J. Am. Chem. Soc., 63, 2046 (1941).
138. *J. Hooz*, *R. Layton*. Canad. J. Chem., **51**, 2098 (1973).
139. *J. Hooz*, *R. Layton*. J. Am. Chem. Soc., **93**, 7321 (1971).
140. *K. Bernady*, *M. Weiss*. Tetrahedron Lett., **1972**, 4083.
141. *R. Pappo*, *P. Collins*. Ibid., p. 2627.
142. *Z. Florjancryk*, *W. Kuran*, *S. Pasynkiewicz*, *G. Kwas*. J. Organomet. Chem., **112**, 21 (1976).
143. *G. Kabalka*, *R. Dalby*. J. Am. Chem. Soc., **95**, 4428 (1973).
144. *E. Jeffery*, *A. Meisters*, *T. Mole*. J. Organomet. Chem., **74**, 365 (1974).
145. *E. Jeffery*, *A. Meisters*. Ibid. p. 373.
146. *E. Jeffery*, *A. Meisters*. J. Organomet. Chem., **82**, 315 (1974).
147. *E. Ashby*, *G. Heinsohn*. J. Org. Chem., 39, 3297 (1974).
148. *G. Posner*. In: Organic reactions, vol. 19. N. Y., John Wiley, 1972, p. 1.
149. *P. Julion*, *A. Magnani*. J. Am. Chem. Soc., **56**, 2174 (1934).
150. *L. Bagnell*, *E. Jeffery*, *A. Meisters*, *T. Mole*. Austral. J. Chem., **28**, 801 (1975).
151. *L. Bagnell*, *A. Meisters*, *T. Mole*. Ibid., p. 817.
152. *L. Bagnell*, *A. Meisters*, *T. Mole*. Ibid., p. 821.
153. *W. Nagata*, *M. Yoshioka*, *S. Hirai*. Tetrahedron Lett., **1962**, 461.
154. *W. Nagata*, *M. Yoshioka*. Tetrahedron Lett., **1966**, 1913.
155. *W. Nagata*, *M. Yoshioka*. Tetrahedron Lett., **1967**, 327.
156. *W. Nagata*, *M. Yoshioka*, *S. Hirai*. J. Am. Chem. Soc., **94**, 4635 (1972).
157. *W. Nagata*, *M. Yoshioka*, *M. Murakami*. Ibid., p. 4644.
158. *W. Nagata*, *M. Yoshioka*, *M. Murakami*. Ibid., a. 4654.
159. *W. Nagata*, *M. Yoshioka*, *T. Terasawa*. Ibid., p. 4672.
160. *W. Nagata*, *T. Kumura*, *M. Yoshioka*. J. Chem. Soc., C, **1970**, 2347.
161. *J. Lalancetti*, *J. Beanregard*, *M. Bherenr*. Canad. J. Chem., **49**, 2983 (1971).
162. *T. Sakakibara*, *T. Hirabajshi*, *J. Yshii*. J. Organomet. Chem., **46**, 231 (1972).
163. *H. Hoberd*, *Y. Tkatchenko*. Lieb. Ann., **751**, 77 (1971).
164. *M. Rosenberger*, *A. Duggan*, *R. Borer*, *R. Miller*, *G. Saucy*. Helv. Chim. Acta, **55**, 2663 (1972).
165. *W. Franke*, *W. Ring*. Angew. Chem., **76**, 817 (1964).
166. Англ. пат. 1106827 (1968); С. А., 69, 8733 (1968).
167. *Л. И. Захаркин*, *И. М. Хорлина*. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2255.
168. *W. Zajac*, *K. Byrne*. J. Org. Chem., 38, 384 (1973).
169. *B. Leggether*, *R. Brown*. Canad. J. Chem., **42**, 1005 (1964).
170. *S. Hashimoto*, *I. Kitagawa*, *S. Yemura*, *H. Yamamoto*, *H. Noraki*. Tetrahedron Lett., **1976**, **2615**.
171. *S. Warwel*, *G. Schmitt*, *F. Asinger*. J. Organomet. Chem., **36**, 243 (1972).
172. *Л. И. Захаркин*, *Л. А. Савина*. Изв. АН СССР, серия хим., **1964**, 1695.
173. *J. Sausonlet*, *Z. Welvart*. Bull. Soc. chim. France, **1962**, 77.
174. *J. Coulter*, *J. Lewis*, *P. Lynch*. Tetrahedron, 24, 4489 (1968).
175. *W. Nagata*, *M. Yoshioka*, *T. Okumura*, *M. Murakami*. J. Chem. Soc., C, **1970**, 2355.
176. Пат. США 3091629 (1960); С. А., 60, 2829 (1964).
177. Пат. США 3238237 (1959); С. А., 64, 14091 (1964).
178. *W. Kuran*, *S. Pasynkiewicz*, *J. Serzyko*. J. Organomet. Chem., 73, 187 (1974).
179. *A. J. Lundeen*, *A. C. Oehlschlager*. J. Organomet. Chem., **25**, 337 (1970).
180. Брит. пат. 883375 (1959); С. А., 56, 11445 (1962).
181. *Ж. Л. Буаро*, *Д. Абенхайм*, *Ж. Л. Нами*, *Е. Анри-Баш*. ЖОрХ, **12**, 1841 (1976).
182. *J. Namy*, *E. Henry-Basch*, *A. Freon*. Bull. Soc. chim. France, **1970**, 2249.
183. *J. Namy*, *D. Abenhaim*. J. Organomet. Chem., **43**, 95 (1972).
184. *M. Ogawa*, *M. Sugishita*, *M. Takagi*, *T. Matsuda*. Tetrahedron, **31**, 299 (1975).
185. *J. Namy*, *D. Abenhaim*, *G. Boireau*. Bull. Soc. chim. France, **1971**, 2943.
186. *J. Namy*, *G. Boireau*, *D. Abenhaim*. Ibid., p. 3191.
187. Пат. США 3338942 (1963); С. А., 68, 69113 (1968).
188. *D. Abenhaim*, *J. Namy*. Tetrahedron Lett., **1972**, 1001.
189. *J. Fried*, *G. Lin*, *S. Ford*. Tetrahedron Lett., **1969**, 1379.
190. *J. Fried*, *M. Mehra*, *W. Kao*. J. Am. Chem. Soc., **93**, 5594 (1971).

191. *J. Fried, S. Heim, S. Etheredge, P. Sunder-Plassmann, T. Santanakrishnan, J. Himizu, C. Lin.* Chem. Communs, **1968**, 634.
192. *J. Fried, M. Mehra, W. Kao, C. Lin.* Tetrahedron Lett., **1970**, 2695.
193. *J. Fried, C. Lin, J. Sin, P. Dalven, G. Cooper.* J. Am. Chem. Soc., **94**, 4342 (1972).
194. *J. Fried, J. Sin, C. Lin, P. Dalven.* Ibid., p. **4344**.
195. *J. Fried, J. Sin.* Tetrahedron Lett., **1973**, 3899.
196. *G. Crosby, R. Stephenson.* J. Chem. Soc., Chem. Communs, **1975**, 287.
197. *J. D. Smith.* J. Organomet. Chem., **147**, 127 (1978).
198. *E. Negishi, Sh. Baba, A. King.* J. Chem. Soc., Chem. Communs, **1976**, 17.
199. *J. Cantacuzene, J. Normant.* Tetrahedron Lett., **1970**, 2947.
200. *W. Nagata, M. Yoshioka, T. Okumura.* J. Chem. Soc, C, **1970**, 2365.
201. *J. Yacquesy, J. Levisalles.* Bull. Soc. chim. France, **1965**, 1538.
202. *А. А. Ахрем, А. А. Моисеенков, В. Н. Добрынин.* Усп. хим., **37**, 1025 (1968).
203. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина.* Изв. АН СССР, серия хим., **1965**, 862.
204. *R. Lenox, J. Katzenellenbogen.* J. Am. Chem. Soc., **95**, 957 (1973).
205. *J. Namy, D. Abenhaim.* Compt. rend., **274**, C, 803 (1972).
206. *W. Kirchhof.* Chem. Ber., **93**, 2712 (1960).
207. *P. Teisseire, A. Galfre, M. Plattier.* Bull. Soc. chim. France, **1967**, 764.
208. *P. Teisseire, M. Plattier, A. Galfre.* Recherches (Paris), **16**, 59, 89, 119 (1967).
209. *М. И. Горяев, Г. А. Толстиков.* ЖОХ, **30**, 644 (1960).
210. *A. Iasuda, S. Tanaka, K. Oshima, H. Iamamoto, H. Nozaki.* J. Am. Chem. Soc., **96**, 6513 (1974).
211. *J. Weidlein.* Z. anorg. und allg. Chem., **378**, 245 (1970).
212. *Т. В. Зенина, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков.* ДАН СССР, **195**, 786 (1970).
213. *Л. И. Захаркин, Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, В. В. Гавриленко, Л. А. Камышова.* Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 364.
214. *A. Miller, J. Biss, L. Schwartzman.* J. Org. Chem., **24**, 627 (1959).
215. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко.* Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2081.
216. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина.* ЖОХ, **34**, 1021 (1964).
217. *K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel.* Lieb. Ann., **629**, 241 (1960).
218. *J. Namy, E. Henry-Basch, P. Freon.* Compt. rend., **268**, 287 (1969).
219. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина.* Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 316.
220. *P. Teisseire, M. Plattier, B. Corbier.* Recherches (Paris), **14**, 44 (1964); C. A., **63**, 14912 (1965).
221. *Л. И. Захаркин, Л. П. Сорокина.* ЖОХ, **37**, 561 (1967).
222. *G. Quenguiner, G. Joly, P. Patour.* Compt. rend., **263**, 307 (1966).
223. *C. Szantay, L. Toke.* Tetrahedron Lett., **1964**, 1323.
224. *C. Szantay, L. Toke, P. Kolonits.* J. Org. Chem., **31**, 1447 (1966).
225. *R. Grethe, N. Lee, T. Mitt, M. Uskokooic.* J. Am. Chem. Soc., **93**, 5904 (1971).
226. *M. Boch, T. Korth, J. Nelke, D. Pike, N. Radunz, E. Winterfeld.* Chem. Ber., **105**, 2126 (1972).
227. *K. Ziegler, K. Schneider, J. Schneider.* Lieb. Ann., **623**, 10 (1959).
228. *J. Gutzwiller, G. Pazzolato, M. Uskokovic.* J. Am. Chem. Soc., **93**, 5907 (1971).
229. *H. Eder.* Chem. Ber., **109**, 2954 (1976).
230. *G. Quboodner, P. Pastour.* Bull. Soc. chim. France, 1968, 4117.
231. *E. Corey. E. Broger.* Tetrahedron Lett., **1969**, 1779.
232. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко.* ЖОХ, **32**, 689 (1962).
233. *D. Abenhaim, J. Namy.* Tetrahedron Lett., **1972**, 3011.
234. *S. Pasynkiewicz, L. Kozerski.* J. Organomet. Chem., **8**, 233 (1967).
235. *K. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, A. Sporzynski, K. Wisniewska.* J. Organomet. Chem., **117**, C1 (1976).
236. *M. Gaudemar.* Compt. rend., **239**, 1303 (1954).
237. *Ph. Miginiac, G. Zamlouty.* Bull. Soc. chim. France, **1975**, 1740.
238. *P. Allen, B. Casey.* J. Macromol. Sci. Chem., A, 4, 1091 (1970).
239. *J. Baba.* Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 928 (1968).
240. *W. Nagata, T. Kumura, M. Yoshioka.* J. Chem. Soc., C, **1970**, 2347.
241. *J. Hirabayashi, H. Imaeba, K. Itoh, J. Ishii.* J. Organomet. Chem., **42**, 33 (1972).
242. *E. Corey, G. Moiner.* J. Am. Chem. Soc., **95**, 6831 (1973).
243. *P. Crabbe, A. Cervantes, C. Meana.* J. Chem. Soc., Chem. Communs, **1973**, 199.
244. *M. Hayashi, H. Miyake, T. Tanouchi, S. Yguchi, Y. Igihi, F. Tanouchi.* J. Org. Chem., **38**, 1251 (1973).
245. *E. Jenny, P. Schaublin, H. Fritz, H. Fuhrer.* Tetrahedron Lett., **1974**, 2235.

246. *J. Schmidlin, A. Wettstein.* Helv. Chim. Acta, **46**, 2799 (1963).
247. *H. Minata, T. Nagasaki.* J. Chem. Soc., C, **1966**, 377.
248. *H. Minata, T. Nagasaki.* Chem. Ind. (London), **1965**, 899.
249. *E. Corey, K. Nicolau, D. Beames.* Tetrahedron Lett., **1974**, 2439.
250. *J. Bindra, A. Grodski, T. Schaff.* J. Am. Chem. Soc., **95**. 7522 (1973).
251. *H. Brown, P. Weissman, N. Joon.* J. Am. Chem. Soc., **88**, 1458 (1966).
252. *H. Reinheckel, R. Gensike.* J. Organomet. Chem., **10**, 28 (1967).
253. *H. Reinheckel, G. Sonneck, R. Gensike.* J. Prakt. Chem., **317**, 273 (1975).
254. *H. Reinheckel, G. Sonneck, F. Falk.* J. Prakt. Chem., **316**, 215 (1974).
255. *H. Reinheckel, K. Haage, D. Janke.* Organomet. Chem. Rev., A, **4**, 47 (1969).
256. Пат. США 3308155 (1967); С. А., **67**, 43429 (1967).
257. *T. Hirabayashi, K. Iton.* J. Organomet. Chem., **25**, 33 (1970).
258. *H. Jmaeda, T. Hirabayashi.* Organomet. Chem. Synt., **1**, 115 (1970).
259. Англ. пат. 1081234 (1967); С. А., **67**, 108235 (1967).
260. *H. Reinheckel, H. Haage.* J. Organomet. Chem., **10**, P29, (1967).
261. *J. Baba.* Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1020 (1968).
262. *H. Reinheckel, H. Haage,* Abhandl. Deut. Acad. Wies, Berlin, Bl. Chem. Glob. Biol., **6a**, 58 (1966).
263. *H. Reinheckel, K. Haage, H. Ludwig.* J. Prakt. Chem., **317**, 359 (1975).
264. *S. Warwel, H. Schiffers.* J. Organomet. Chem., **97**, 21 (1975).
265. *H. Reinheckel, K. Haage, R. Gensike.* Angew. Chem., **77**, 810 (1965).
266. *H. Reinheckel, G. Sonneck.* Z. Chem., **15**, 50 (1975).
267. *S. Pasynkiewicz, W. Dahlig, T. Wojnarowski.* Roczniki Chem., **38**, 67 (1964).
268. *W. Dahlig, S. Pasynkiewicz, T. Wojnarowski.* Roczniki Chem., **34**, 401 (1960).
269. *S. Pasynkiewicz, W. Dahlig, T. Wojnarowski.* Roczniki Chem., **37**, 293 (1963).
270. *S. Pasynkiewicz, W. Dahlig, T. Wojnarowski.* Ibid., p. 31.
271. *H. Reinheckel, R. Gensike.* J. Organomet. Chem., **13**, 45 (1968).
272. *J. Coulter, J. Lewis, P. Lunch.* Tetrahedron, **24**, 4489 (1968).
273. *H. Reinheckel, H. Haage.* Tenside, **4**, 167 (1967).
274. *L. D. Apperson.* Jowa State Coll. J. Sci., **16**, 7 (1941); C. A., **36**, 4476 (1942).
275. *H. Adkins, C. Scanley.* J. Am. Chem. Soc., **73**, 2854 (1951).
276. *H. Bertsch, H. Reinheckel.* Fette, Seifen, Anstrichtmittal, **64**, 881 (1962).
277. *H. Reinheckel.* Z. Chem., **2**, 337 (1962).
278. *D. Miller.* Tetrahedron Lett., **1964**, 989.
279. *H. Reinheckel, R. Gensike.* J. Prakt. Chem., **37**, 214 (1968).
280. *H. Reinheckel.* Angew. Chem., **75**, 1206 (1963).
281. *Е. В. Митрофанова, Л. Р. Степовик.* ЖОХ, **36**, 1493 (1966).
282. *J. Kai, N. Jasuoka, N. Kasai.* J. Organomet. Chem., **32**, 165 (1971).
283. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина.* Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2146.
284. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина.* Изв. АН СССР, серия хим., **1964**, 465.
285. Пат. ФРГ 1294379 (1969); С. А., **71**, 30200 (1969).
286. *D. Thielke, J. Wegener, E. Winterfeldt.* Angew. Chem., **86**, 646 (1974).
287. *R. Stevens, R. Mehra, R. Zimmermann.* J. Chem. Soc., Chem. Communs, **1969**, 877.
288. *F. Bohlmann, I. Müller, D. Schumann.* Chem. Ber., **106**, 3026 (1973).
289. *J. Kompis, M. Hesse, H. Schmid, S. Johne, D. Gröger.* Chimia, **24**, 450 (1970).
290. *G. Benz, H. Riesner, E. Winterfeldt.* Chem. Ber., **108**, 243 (1975).
291. *S. Pasynkiewicz, W. Dahlig, B. Tomaszewski.* Roczniki Chem., **36**, 1383 (1962).
292. *S. Pasynkiewicz, K. Starorowieyski.* J. Organomet. Chem., **10**, 527 (1967).
293. *С. Пасынкевич, С. Мациашек.* Изв. АН СССР, серия хим., **1965**, 118.
294. *H. Reinheckel, D. Jahnke.* Chem. Ber., **97**, 2661 (1964).
295. *S. Pasynkiewicz, W. Kuran, E. Soszynska.* Roczniki Chem., **38**,1285 (1964).
296. *L. Lardicci, G. Giacomelli.* J. Organomet. Chem., **33**, 293 (1971).
297. *L. Lardicci, G. Giacomelli, A. Caporuso.* Gazz. Chim. Ital. **105**, 423 (1975).
298. Пат. США 3862200 (1973); РЖХим., 23Н153П (1975).
299. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина,* ДАН СССР, **116**, 422 (1957).
300. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко.* Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2245.
301. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина.* Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 550.
302. *P. Pastour, P. Savalle, P. Eymery.* Compt. rend., **260**, 6130 (1965).
303. *C. Paulmier, J. Morel, P. Pastour, D. Semard.* Bull. Soc. chim. France, **1969**, 2511.
304. *S. Trofimenko.* J. Org. Chem., **29**, 3046 (1964).
305. *M. Zaluski, M. Robba, M. Bonhomme.* Bull. Soc. chim. France, **1970**, 1445.

306. *A. Miller, J. Biss, L. Schwartzman.* J. Org. Chem., **24**, 627 (1959).
307. *R. Stevens, L. DuPree, P. Loevenstein.* J. Org. Chem., **37**, 977 (1972).
308. Англ. пат. 811257 (1959); C. A., 53, 17177 (1959).
309. *U. Muzfeldt, H. Döpp, J. Kaufman, J. Schneider, P. Hansen, A. Sasaki, T. Geiser.* Angew. Chem., 85, 508 (1973).
310. *L. Botta, G. Kalvoda.* Experientia, 28, 625 (1972).
311. *G. Kalvoda, L. Botta.* Helv. Chim. Acta, 55, 356 (1972).
312. *W. Bartmann, G. Beck, U. Lerch.* Tetrahedron Lett., **1974**, 2441.
313. *M. Caton, E. Coffee, G. Watkins.* Tetrahedron Lett., **1972**, 773.
314. *H. Hoberg, H. Griebsch.* Synthesis, **1976**, 830.
315. *B. Bogdanovic, J. Koster.* Lieb. Ann., **1975**, 692.
316. *W. Kuran, S. Pasynkiewicz.* J. Organomet. Chem., **32**, 299 (1971).
317. *W. Kuran, S. Pasynkiewicz, A. Salen.* J. Organomet. Chem., **73**, **199** (1974).
318. *S. Pasynkiewicz, W. Kuran, A. Zbierzchowska.* Lieb. Ann., **1975**, 636.
319. *B. Bogdanovic, M. Velic.* Angew. Chem., **79**, 818 (1967).
320. *W. Kuran, S. Pasynkiewicz.* J. Organomet. Chem., **23**, 343 (1970).
321. *L. Bognell, E. Jefferi, A. Meisters, T. Mole.* Austral. J. Chem., **27**, 2577 (1974).
322. *H. Hoberg.* Lieb. Ann., **709**, 123 (1967).
323. *H. Hoberg.* Lieb. Ann., **707**, 147 (1967).
324. *T. Hirabayashi, K. Itcn, S. Sakai.* J. Organomet. Chem., **21**, 273 (1970).
325. *H. Hoberg.* Lieb. Ann., **695**, 1 (1966).
326. *H. Hoberg.* Angew. Chem., **73**, 114 (1961).
327. *H. Hoberg.* Lieb. Ann., **656**, 1 (1962).
328. *H. Hoberg, K. Ziegler.* Angew. Chem., **79**, 411 (1967).
329. *K. Hoegerle, P. Butler.* Chem. Ind. (London), **1964**, 933.
330. *H. Reinheckel, D. Janke, G. Kretzschmar.* Chem. Ber., **99**, 11 (1966).
331. *W. Neumann.* Lieb. Ann., **667**, 1 (1963).
332. *W. Neumann.* Lieb. Ann., 618, 90 (1958).
333. *E. Bonitz.* Chem. Ber., 88, 742 (1955).
334. *H. Hoberg. P. Bukowski.* Lieb. Ann., **1975**, 1124.
335. *J. Pornet, L. Miginiac.* Bull. Soc. chim. France, **1975**, 841.
336. *J. Pornet, L. Miginiac.* Ibid., p. 1849.
337. *W. Dahlig, S. Pasynkiewicz.* Roczniki Chem., **34**, 1197 (1960).
338. *S. Pasynkiewicz, W. Dahlig, M. Cieslak.* Roczniki Chem., **35**, 1283, 1293 (1961).
339. *А. Г. Розамантир, М. Л. Генусов.* ЖОХ, 32, 1175 (1962).
340. *S. Pasynkiewicz, W. Dahlig, K. Starovieyshi.* Roczniki Chem., 36, 1583 (1962).
341. *С. Пасынкевич.* Высокомол. соед., 5, 1585 (1963).
342. *S. Pasynkiewicz, W. Kuran.* J. Organomet. Chem., 16, 43 (1969).
343. *D. Miller.* J. Org. Chem., **31**, 908 (1966).
344. *S. Pasynkiewicz, W. Kuran.* J. Organomet. Chem., 15, 307 (1968).
345. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1039.
346. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* ЖОХ, 35, 1142 (1965).
347. *A. Alberosa, J. Delgado, M. Fernander.* Ann. Quim., 65, 493 (1969).
348. Пат. США 3670001 (1970); РЖХим, 7Н123П (1970).
349. *R. Lynd, G. Zweifel.* Synthesis, **1974**, 658.
350. *Sh. Baba, E. Negishi.* J. Am. Chem. Soc., 98, 6729 (1976).
351. *K. Slama, M. Romanuk, F. Sorm.* Jusect Hormones and Bioanologues. Wien — New York, Springer-Verlag, 1974, p. 137.
352. *E. Negishi, Sh. Baba.* J. Chem. Soc., Chem. Communs, **1976**, 596.
353. *Sh. Baba, D. Van Horn, E. Negishi.* Tetrahedron Lett., **1976**, 1927.
354. *J. Eisch, G. Damaseritz.* J. Org. Chem., **41**, 2214 (1976).
355. *E. Negishi, Sh. Baba.* J. Am. Chem. Soc., **97**, 7385 (1975).
356. *K. Uchida, K. Utimoto, H. Nozaki.* J. Org. Chem., **41**, 2215 (1976).
357. *K. Koenig, W. Weber.* J. Am. Chem. Soc., 95, 3416 (1973).
358. Пат. США 3089884 (1961); C. A., 59, 11269 (1963).
359. *G. Zweifel, R. Lynd.* Synthesis, **1976**, 625.
360. *H. Reinheckel, H. Grob, K. Haage, G. Sonnek.* Chem. Ber., **101**, 1736 (1968).
361. *H. Reinheckel.* Angew. Chem., **75**, 1205 (1963).
362. *J. Collette.* J. Org. Chem., **28**, 2489 (1963).
363. *H. Reinheckel, R. Gensike.* J. Prakt. Chem., **37**, 216 (1968).
364. *D. Miller.* Tetrahedron Lett., **1964**, 989.
365. *J. Kennedy, E. Melly.* J. Org. Chem., 40, 1099 (1975).

366. *N. Davidson, H. Brown.* J. Am. Chem. Soc., 64, 316 (1942).
367. *T. Mole, E. Jeffery.* Organoaluminium compounds. N. Y., Elsevier, 1972.
368. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 444.
369. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1039.
370. *N. Davidson, H. C. Brown.* J. Am. Chem. Soc., 64, 316 (1942).
371. *J. M. Lalancette, Y. Beauregard, M. Bhereur.* Can. J. Chem., 48, 1093 (1970).
372. *T. Hirabayashi, H. Imaeda, K. Itoh, S. S. Sakai, Y. Ishii.* J. Organomet. Chem., 19, 299 (1969).
373. *J. Weidlein.* J. Organomet. Chem., 24, 63 (1970).
374. *H. Reinheckel, D. Jahnke.* Пат. ФРГ 1248656 (1967); C. A. 68, 49731g (1968); Organomet. Chem. Syn., 1, 31 (1970/71).
375. *H. Reinheckel, D. Jahnke.* Chem. Ber., 99, 1718 (1966).
376. *H. Schmidbaur, G. Kammel.* J. Organomet. Chem., 14, P28 (1968).
377. *H. E. Petree.* Пат. США 2969383; C. A., 55, 10320c (1961).
378. Пат. США 3153661 (1965); C. A., 62, 1688 (1965).
379. Пат. США 3084180 (1963) и 3084181 (1963); C. A., 69, 10116 (1963).
380. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 253.
381. *I. I. Eisch, G. R. Husk.* J. Org. Chem., 29, 254 (1964).
382. *K. Ziegler, H. Gellert, K. Zosel.* Lieb. Ann., 629, 121 (1960).
383. *В. П. Юрьев, Г. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков.* Изв. АН СССР, серия хим., 1976, 866.
384. *J. P. Oliver.* J. Organomet. Chem., 75, 263 (1974).
385. *W. K. Johnson, K. A. Pollart.* J. Org. Chem., 26, 4092 (1961).
386. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина.* Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 378.
387. *H. Schmidbaur, G. Kuhr, U. Krüger.* Angew. Chem. Int. Ed., 4, 877 (1965).
388. *H. Schmidbaur, G. Jonas.* Chem. Ber., 101, 1271 (1968).
389. *G. C. Bassler, A. F. Stang.* Пат. США 3076044 (1963); C. A., 58, 13792d (1963).
390. *W. K. Flanagan.* Пат. США 2947787 (1960); C. A., 55, 380b (1961).
391. *G. E. Coates,, R. N. Mukherjee.* J. Chem. Soc., 1964, 1295.
392. *I. Hitagawa, Sh. Hashimoto, S. Jemura, H. Iamamoto, H. Noraki.* J. Am. Chem. Soc., 98, 5031 (1976).